

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/025055 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06522

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-283462 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001) JP  
特願2001-369528 2001 年 12 月 4 日 (04.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP];  
〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森川 明彦 (MORIKAWA, Akihiko) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 鼎 健太郎 (KANAE, Kentarou) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 中西 英雄 (NAKANISHI, Hideo) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 前田 稔 (MAEDA, Minoru) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 岡

本 隆浩 (OKAMOTO, Takahiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目 7 番 2 6 号 熱田大生命ビル 2 階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which is obtained by dynamically crosslinking a polymer composition comprising a rubber, an olefin resin, etc. and in which the rubber particles have an average particle diameter in a specific range. Due to this constitution, the composition has an excellent balance between mechanical properties, such as flexibility and elastic recovery, and moldability. When the composition contains a (meth)acrylate resin and a hydrogenated diene polymer, it especially has excellent scratch resistance. When the composition contains a maleimide compound, it especially has excellent injection fusibility. When the composition contains an unmodified organopolysiloxane having a specific viscosity and a modified organopolysiloxane, it is excellent especially in initial sliding properties and long-term sliding properties.

[続葉有]

WO 03/025055 A1



---

(57) 要約:

本発明では、ゴム及びオレフィン系樹脂等を含有する重合体組成物を動的架橋してなり、ゴム粒子の平均粒子径が特定の範囲にある熱可塑性エラストマー組成物であるため、柔軟性及び弾性回復性等の機械的特性と成形加工性とのバランスに優れる。また、(メタ)アクリレート系樹脂と水添ジエン系重合体とを含有させることにより、特に耐傷付性に優れた組成物とすることができる。更に、マレイミド化合物を含有させることにより、特に射出融着性に優れた組成物とすることができる。また、特定の粘度の未変性オルガノポリシロキサンと、変性オルガノポリシロキサンとを含有させることにより、特に初期摺動性及び耐久摺動性に優れた組成物とすることができる。

## 明細書

## 熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、柔軟性及び弾性回復性等の機械的特性と成形加工性のバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。また、柔軟性、耐傷付性、機械的特性及びゴム弾性等に優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。更に、射出融着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。また、初期摺動性、耐久摺動性、耐摩耗性、熱融着性及び成形加工性に優れ、成形品の成形外観及び触感が良好な熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。

## 背景技術

ゴムとオレフィン系樹脂とを架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる熱可塑性エラストマー組成物は、加硫工程が不要であり、通常熱可塑性樹脂の成形方法、例えば、射出成形、異形押出成形、カレンダー加工、ブロー成形等により容易に成形品とすることができる。

しかし、これらオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムと比較すると弾性回復性に劣る。従来から、この弾性回復性を改善するため、架橋密度の向上及びゴムの高ムーニー化等が検討されている。これらの方法により弾性回復性は向上するが、熱可塑性エラストマー組成物の流動性が著しく低下する。また、成形加工性を向上させるため、過酸化物分解型オレフィン系ゴムを配合する方法もあるが、この方法では弾性回復性が低下するという問題がある。このように、従来方法では、弾性回復性と成形加工性のバランスのよい熱可塑性エラストマー組成物とすることは容易ではなかった。

更に、近年、ゴムの軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同等の成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、医療、食品用機器部品、電線及び雑貨などの分野で注目され、使用されている。

2  
。現在、このような熱可塑性エラストマーとして、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリ塩化ビニル系等の種々のエラストマーが開発され、市販されている。これらのうちでは、オレフィン系樹脂とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴムを主原料としたブレンド物、或いはオレフィン系樹脂とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴムを主原料とし、架橋剤によって部分的に架橋させたオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーが特に有用である。これらは、耐熱性、耐候性、耐寒性及び成形加工性に優れ、且つ比較的安価である。そのため、特に自動車部品などの分野で、軽量化を主目的とする金属部品の代替材料、部品寿命の向上及びコストダウンを主目的としたRIMウレタン部品の代替材料、加工工程の簡素化、リサイクル性及びコストダウンを主目的とした加硫ゴムの代替材料、並びに部品寿命の向上及び汚染性改善を主目的とした軟質ポリ塩化ビニルの代替材料などとして注目され、その需要も年々増加している。

しかし、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーは、耐表面傷付性（耐傷付性）に劣り、耐傷付性が必要とされる成形品、例えば、インナーパネル、コンソールボックスの表皮材等への採用には問題が残されている。

また、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐オゾン性、耐候性等に優れるとともに、加硫ゴムと同様のゴム弾性を有する一方で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系熱可塑性樹脂とほぼ同等の成形性を有する。これを利用して、例えば、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、内装表皮材等のゴム弾性が要求される成形品として使用されている。更に、建材用の各種ガスケット等としても用いられている。これらの用途のうち、特に、ゴム弾性が要求される自動車のウインドシール用、ドアシール用、トランクシール用等のガスケット、及び建材用ガスケットなどに使用されるオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーは、他の用途に用いられるオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに比べて、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム成分の含有量を多くすることで得ることができる。

しかし、このようにして得られるオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマ

一は、成形加工時の流動性が低く、複雑な形状の自動車用ガスケット及び建材用ガスケット等を、射出成形により直接製造することは困難である。一方、これらのガスケット類を成形する従来の工程は、下記のように複雑で、且つ作業時間が長く、省力化、生産性の向上等の観点から、改善が強く望まれている。

ガスケット類の成形工程は、例えば、通常の加硫ゴムの場合、未加硫ゴムを異形押出成形することにより、ガスケットの直線部分を作製し、この異形押出成形品を加硫した後、成形品の端部同士の曲線的な接合部を、割型内で継ぎ足して加硫し、接合する方法がとられている。しかし、この方法では加硫工程が2回必要である。このような工程を簡略化し、作業時間を短縮するために、加硫された異形押出成形品の端部同士の接合部分を、加硫を必要としないオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに置換する方法、更には直線部分の異形押出成形品もオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに置換する方法も考えられ、実用上、前者の方法が望ましいとされている。この異形押出成形品の端部同士の接合部をオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに置換する方法の場合、異形押出成形品を割型内に置き、接合部にオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーを射出注入して、端部同士を融着する方法がとられている。しかし、多くの場合、実用に供し得る接着強度で融着することは困難である。例えば、特公昭61-53933号公報には、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーの押出成形品同士を接合させる際に、被着体を予熱することにより接着強度を向上させる方法が提案されている。また、特開昭59-221347号公報には、同様にして接合する際に、結晶性ポリ-1-ブテンを配合したオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーを用いることにより、予熱しなくても接着強度を向上させ得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、被着体が特にオレフィン系加硫ゴムの場合には十分な効果が得られない。そこで、被着体がオレフィン系加硫ゴム及びオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーのいずれの場合も、射出融着性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の開発が強く望まれている。

更に、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーは、柔軟性があり、ゴムの性質に優れているうえ、加硫工程が不要であるため、通常の熱可塑性樹脂の成

形方法である射出成形、異形押出成形、カレンダー加工、ブロー成形等により成形品を製造することができる。そのため、近年、省エネルギー、省資源、リサイクルといった観点から、自動車部品、工業用品、電気電子部品、建材等に加硫ゴム、或いは塩化ビニル樹脂の代替材用途として需要が拡大している。

しかし、グラスランチャネル、ウィンドモール等の自動車用部品では窓ガラスに対する摺動性に劣り、耐久性が低い等の問題点がある。

この摺動性を改善するため、特開 2000-26668 号公報には、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーにオルガノポリシロキサンと脂肪族アミドを配合したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。また、特開 2000-143884 号公報には、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに、アクリル変性オルガノポリシロキサンと、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミドを配合した、及びこれらを併用したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

しかし、いずれも摺動性が不十分であり、脂肪酸アミドがブリードアウトするため外観が不良になるという問題点もある。

更に、特開 2000-959000 号公報には、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーに、粘度  $10 \sim 10^6$  cSt 未満のオルガノポリシロキサン、粘度  $10^6 \sim 10^8$  cSt のオルガノポリシロキサン及びフッ素ポリマーを併用し、配合したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

しかし、オルガノポリシロキサンを多量に配合するため、摺動性は良好であるものの、オレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーとの相溶性が低いオルガノポリシロキサンがブリードアウトし、表面に触れた際にぬめり感があり好ましくないという問題点があり、ブリードアウトのない摺動性に優れたオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーの開発が強く望まれている。

#### 発明の概要

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、柔軟性及び弾性回復性等の機械的特性と成形加工性とのバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

他の本発明は、従来のオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴を兼ね備えており且つ、耐傷付性に優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

更に他の本発明は、射出融着性に優れ、オレフィン系加硫ゴムからなる被着体及びオレフィン系動的架橋型熱可塑性エラストマーからなる被着体のいずれに対しても高い接着強度を有し、且つ表面傷付性が改善された特に熱融着を必要とする用途に使用される熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

また更に他の本発明は、初期摺動性、耐久摺動性、耐摩耗性、熱融着性及び成形加工性等に優れ、成形品の成形外観及び触感が良好な熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

以下に本発明を示す。

1. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる熱可塑性エラストマー組成物であって、

該熱可塑性エラストマー組成物に含まれるゴムのゲル分率が80%以上であり、該熱可塑性エラストマー組成物に含まれるゴム粒子の数平均粒子径( $d_n$ )が $3\mu m$ 以下であって、且つ該数平均粒子径( $d_n$ )に対する体積平均粒子径( $d_v$ )の比( $d_v/d_n$ )が1.5以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. 上記ゲル分率が95%以上であり、上記 $d_n$ が $2\mu m$ 以下である上記1.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 上記ゴムと、上記オレフィン系樹脂との合計を100質量部とした場合に、該ゴムは20～95質量部、該オレフィン系樹脂は5～80質量部、上記架橋剤は0.05～10質量部である上記1.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8dl/gである上記1.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. ゴム、オレフィン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂及び水添ジエン系重合体を含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

6. 上記水添ジエン系重合体は、ビニル芳香族単位を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン単位を主体とする重合体ブロックとを有する共重合体が水素添加されてなる上記5. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

7. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂、上記(メタ)アクリレート系樹脂及び上記水添ジエン系重合体の合計を100質量%とした場合に、該ゴムは20～95質量%、該オレフィン系樹脂は3～70質量%、該(メタ)アクリレート系樹脂は1～20質量%、該水添ジエン系重合体は1～10質量%である上記5. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8 dl/gである上記5. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. ゴム、オレフィン系樹脂、軟化剤及びマレイミド化合物を含有し、該ゴム、該オレフィン系樹脂及び該軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該マレイミド化合物が0.3～10質量部である重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

10. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を100質量%とした場合に、該ゴムは20～85質量%、該オレフィン系樹脂は5～70質量%、該軟化剤は10～75質量%である上記9. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

11. 上記重合体組成物は更に(メタ)アクリレート系樹脂を含有し、該ゴム、該オレフィン系樹脂及び該軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該(メタ)アクリレート系樹脂は1～30質量部である上記9. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

12. 上記重合体組成物は更に水添ジエン系重合体を含有し、該水添ジエン系重合体は、上記(メタ)アクリレート系樹脂に対して質量比で0.1～1である上

記 1 1. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

1 3. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として 1 3 5℃で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 2. 0 ~ 6. 8 dl / g である上記 9. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

1 4. ゴム、オレフィン系樹脂、軟化剤、J I S K 2 2 8 3 に従って 2 5℃で測定した粘度が 1 0, 0 0 0 c S t 未満である低粘度未変性オルガノポリシロキサン、J I S K 2 2 8 3 に従って 2 5℃で測定した粘度が 1 0, 0 0 0 c S t 以上である高粘度未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

1 5. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を 1 0 0 質量部とした場合に、該ゴムは 2 0 ~ 6 9 質量部、該オレフィン系樹脂は 1 ~ 5 0 質量部、該軟化剤は 2 0 ~ 7 9 質量部である上記 1 4. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

1 6. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を 1 0 0 質量部とした場合に、上記低粘度未変性オルガノポリシロキサンは 1 ~ 1 0 質量部、上記高粘度未変性オルガノポリシロキサンは 1 ~ 1 0 質量部、上記変性オルガノポリシロキサンは 0. 2 ~ 2 0 質量% である上記 1 4. に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

1 7. ゴムと軟化剤とを含み、該ゴムと該軟化剤との合計を 1 0 0 質量% とした場合に、該ゴムは 3 0 ~ 7 0 質量% であり、該軟化剤は 3 0 ~ 7 0 質量% である油展ゴム、オレフィン系樹脂、必要に応じて配合される後添加軟化剤、J I S K 2 2 8 3 に従って 2 5℃で測定した粘度が 1 0, 0 0 0 c S t 未満である未変性オルガノポリシロキサン、J I S K 2 2 8 3 に従って 2 5℃で測定した粘度が 1 0, 0 0 0 c S t 以上である未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

1 8. 上記油展ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記後添加軟化剤の合計を 1 0

10 質量部とした場合に、該油展ゴムは30～99質量部、該オレフィン系樹脂は1～50質量部、該後添加軟化剤は50質量部以下（但し、0質量部を含む。）である上記17.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

19. 上記油展ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記後添加軟化剤の合計を100質量部とした場合に、上記低粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記高粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記変性オルガノポリシロキサンは0.2～20質量%である上記17.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8 dl/gである上記14.又は17.に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

21. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物及び架橋剤若しくは架橋剤の一部を除いたその他の添加剤、又はゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物、架橋剤及びその他の添加剤を、密閉式混練機により熔融混練して熔融混練物とし、その後、該熔融混練物又は該熔融混練物と架橋剤とを連続式押出機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

22. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物に架橋剤を配合し、その後、連結された複数の連続式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

23. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、上流の連続式異方向回転二軸混練機と、下流の同方向回転二軸押出機とが直列に配設された押出装置の、該連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、該連続式異方向回転二軸混練機により該重合体組成物を混練し、該連続式異方向回転二軸混練機の出口における混練物の温度を250℃以下に保持しながら、該混練物を、該同方向回転二軸押出機に供給し、動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

24. ゴムと、オレフィン系樹脂と、該オレフィン系樹脂の融点を $T_m$  (℃) と

した場合に、1分間半減期温度 $T_h$  (°C) が $T_m \leq T_h \leq T_m + 50$  (°C) の範囲となる有機過酸化物と、を含有する重合体組成物を、上流の連続式異方向回転二軸混練機と、下流の同方向回転二軸押出機とが直列に配設された押出装置の、該連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、該連続式異方向回転二軸混練機により該重合体組成物を混練し、該連続式異方向回転二軸混練機の出口における混練物の温度 ( $t_a$ ) を、 $T_h - 30 \leq t_a \leq T_h + 30$  (°C) の範囲となるように制御しながら、該混練物を、該同方向回転二軸押出機に供給し、動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

本発明によれば以下の効果が得られる。

本発明によれば、ゴム及びオレフィン系樹脂等からなる重合体組成物を動的に架橋することにより、柔軟性及び弾性回復性等の機械的特性と成形加工性のバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物とすることができる。また、この組成物を使用すれば、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成型、真空成形、積層成形、カレンダー成形等による加工が容易である。

更に、特に、耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物とすることができ、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている特に自動車のウエザーストリップ、スポンジ、モール等の内・外装部品、弱電部品のハウジングなどの成形部品、耐傷付性の必要とされるレザーシート製品などに有用である。

また、射出融着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物とすることもでき、特に射出融着部を有する種々の複合加工品の他、一般の加工品にも幅広く利用することができる。例えば、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム等の内外装表皮材等、航空機・船舶用のシール材或いは内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材或いは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン或いはハウジング等、日用雑貨品、及びスポーツ用品などに有用である。

更に、初期摺動性、耐久摺動性、耐磨耗性等に優れ、成形品の成形外観及び触

感が良好な熱可塑性エラストマー組成物とすることができ、グラスランチャネル、ウィンドモール等の自動車用部品等として有用である。

## 発明の開示

[1] 特定の粒子径のゴム粒子を含有する熱可塑性エラストマー組成物

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下に動的に熱処理してなることを特徴とする。特に、ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる熱可塑性エラストマー組成物（以下、「特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] 」という。）であって、該特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] に含まれるゴムのゲル分率が 80 % 以上であり、該特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] に含まれるゴム粒子の数平均粒子径 ( $d_n$ ) が  $3 \mu m$  以下であって、且つ該数平均粒子径 ( $d_n$ ) に対する体積平均粒子径 ( $d_v$ ) の比 ( $d_v / d_n$ ) が 1.5 以下であることを特徴とする。

## (1) ゴム

### ①ゴムの種類

ゴムは特に限定されず、例えば、イソプレングム、ブタジエングム、スチレン-ブタジエングム、天然ゴム、クロロプレングム、ブチルゴム、ニトリル系ゴム、水素化ニトリル系ゴム、ノルボルネングム、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリレートゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレングム、エピクロロヒドリングム、シリコングム、ウレンタングム、多硫化ゴム、フォスファゼングム、1, 2-ポリブタジエン等が挙げられる。これらのうち、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムが好ましい。これらは 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用することもできる。

### ②エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム（以下、単に「共重合ゴム」ということもある。）は、エチレン単位と、エチレンを除く  $\alpha$ -オレフィン単位とを主たる構成単位とするものである。この共重合ゴム全体を 100 モル%とした場合に

、エチレン単位及び $\alpha$ -オレフィン単位の合計が90モル%以上であることが好ましい。

この共重合ゴムの製造に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、プロペン（以下「プロピレン」という。）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等の炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのうちではプロピレン及び1-ブテンが好ましい。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

また、その他の単量体として、非共役ジエンを用いることができる。この非共役ジエンとしては、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエン等が挙げられる。これらのうちではジシクロペンタジエン及び5-エチリデン-2-ノルボルネンが特に好ましい。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

共重合ゴムとしては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン二元共重合ゴム、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン三元共重合ゴム等が好ましい。このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン二元共重合ゴムとしては、エチレン・プロピレン共重合ゴム及びエチレン・1-ブテン共重合ゴムが用いられることが多い。これらの共重合ゴムにおけるエチレン含量は、共重合ゴム全体を100モル%とした場合に、50~95モル%、特に60~90モル%であることが好ましい。

更に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン三元共重合ゴムとしては、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合ゴム、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン三元共重合ゴム、及びエチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合ゴムが用いられることが多い。これらの

共重合ゴムにおけるエチレン含量は、エチレン単位と、プロピレン単位又は1-ブテン単位の合計とを100モル%とした場合に、50~95モル%、特に60~90モル%であることが好ましい。また、ジシクロペンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネン含量は、エチレン単位と、プロピレン単位又は1-ブテン単位との合計を100モル%とした場合に、3~10モル%、特に3~8モル%であることが好ましい。

共重合ゴムにおけるエチレン含量が50モル%未満であると、架橋効率が低下する傾向（特に、架橋剤として有機過酸化物を使用した場合）にあり、十分な物性を有する共重合ゴムとすることができない場合がある。一方、エチレン含量が95モル%を越えると、共重合ゴムの柔軟性が低下することがあり好ましくない。

更に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムの、デカリンを用いて135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1.0dl/g以上であり、2.0~6.8dl/g、特に3.5~6.8dl/g、更には4.5~6.0dl/gであることが好ましい。この極限粘度が2.0dl/g未満であると、弾性回復性が低下することがある。一方、6.8dl/gを越えると、成形時の加工性が低下する傾向にあり好ましくない。

共重合ゴムとしては、上記の二元共重合ゴム及び三元共重合ゴムの他、これらの共重合ゴムが有する水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子に置換されたハロゲン化共重合ゴムを使用することができる。また、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸誘導体、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸誘導体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエンなどの単量体を、二元共重合ゴム、三元共重合ゴム及びハロゲン化共重合ゴムに対してグラフト重合させたグラフト共重合ゴム等を用いることもできる。これらのハロゲン化共重合ゴム及びグラフト共重合ゴムの各々は、それぞれ1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもでき、ハロゲン化共重合ゴムとグラフト共重合ゴムとを用いることもできる。

共重合ゴムは、例えば、溶媒に配合された、チーグラール・ナッタ触媒、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び三元共重合ゴムの場合は非共役ジエンを、必要に応じて水素を分子量調節剤として供給しつつ重合する方法等の、中・低圧法による重合方法によって製造することができる。この重合は、流動床、攪拌床等の気相法、スラリー法、溶液法等の液相法などで行うことができる。

可溶性バナジウム化合物としては、 $\text{VOCl}_3$ 及び／又は $\text{VCl}_4$ とアルコールとの反応生成物を使用することが好ましい。このアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール等を用いることができる。これらのうちでは炭素数3～8のアルコールが好ましい。

更に、有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミノキサン等を使用することができる。これらのうちではエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が特に好ましい。

また、溶媒としては、炭化水素溶媒が好ましく、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンが特に好ましい。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

重合体組成物に含まれるゴムの含有量は、ゴムとオレフィン系樹脂との合計を100質量部とした場合に、20～95質量部、特に40～94質量部、更には60～93質量部であることが好ましい。ゴムの含有量が20質量部未満であると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕の柔軟性及び弾性が低下する傾向にあ

る。一方、この含有量が95質量部を越えると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕の流動性が低下し、成形加工性が著しく悪化することがあり好ましくない。

### ③ゴムのゲル分率

特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕に含有されるゴムのゲル分率は、80%以上であり、90%以上、特に95%以上、更には96%以上であることが好ましく、97%以上であることがより好ましい。このゲル分率は、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕の機械的強度の観点からは95%以上であることが好ましく、95%未満であると、機械的強度が低下するとともに、ゴム弾性も不十分になることがある。このゲル分率の測定方法は下記の通りである。

特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕を約200mg秤量し、細かく裁断する。その後、この細片を密閉容器を用いて100mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。次いで、この細片を濾紙上に取り出し、真空乾燥機にて105℃で1時間減圧下に乾燥する。この乾燥残渣の質量から、①ゴム及びオレフィン系樹脂以外のシクロヘキサン不溶分（充填剤、顔料等）の質量、及び②シクロヘキサン浸漬前の試料に含まれるオレフィン系樹脂の質量、を減じた値を「補正された最終質量（p）」とする。

一方、試料の質量から、③ゴム及びオレフィン系樹脂以外のシクロヘキサン可溶成分（例えば軟化剤）の質量、①ゴム及びオレフィン系樹脂以外のシクロヘキサン不溶成分（充填剤、顔料等）の質量、及び④オレフィン系樹脂の質量、を減じた値を「補正された初期質量（q）」とする。

ゲル分率（シクロヘキサン不溶解分）は、下記の式により求められる。

ゲル分率（質量%）＝〔{補正された最終質量（p）} ÷ {補正された初期質量（q）}〕×100

### ④ゴムの含有量

ゴムの含有量は、ゴムとオレフィン系樹脂との合計を100質量部とした場合に、20～95質量部、特に40～94質量部、更には60～93質量部であることが好ましい。このゴムの含有量が20質量部未満であると、熱可塑性エラストマーの柔軟性及び弾性が低下する傾向にある。一方、この含有量が95質量部

を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し、成形加工性が不十分となるため好ましくない。

#### ⑤架橋ゴム粒子

特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕における架橋ゴム粒子は、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」という。）を用いて観察することができる。この架橋ゴム粒子を撮影したTEM写真の画像解析により得られる架橋ゴム粒子の面積を用いて計算した特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕におけるゴム粒子の数平均粒子径 $d_n$ は、 $3\mu\text{m}$ 以下であり、 $2\mu\text{m}$ 以下、特に $1.4\mu\text{m}$ 以下、更には $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、且つ数平均粒子径 $d_n$ を用いて求められた体積平均粒子径 $d_v$ と数平均粒子径 $d_n$ との比 $d_v/d_n$ は、 $1.5$ 以下であり、 $1.4$ 以下、特に $1.3$ 以下であることが好ましい。この範囲において目的とする良好なゴム弾性、機械的特性、及び成形加工性を併せて有する特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕とすることができる。 $d_v/d_n$ 比が $1.5$ 以下であっても、数平均粒子径 $d_n$ が $2\mu\text{m}$ 、特に $3\mu\text{m}$ を越えると、成形加工性が低下する傾向にある。また、数平均粒子径 $d_n$ が $3\mu\text{m}$ 以下、特に $2\mu\text{m}$ 以下であっても、 $d_v/d_n$ 比が $1.5$ を越えると、機械的特性が低下する傾向にある。尚、 $d_v/d_n$ 比が $1$ のとき、粒子径が揃った均一状態であることを表し、 $1$ より大きくなるにつれて粒子径が揃わず不均一になっていることを表す。

この特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕をTEMで観察する際には、先ず、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕を凍結ミクロトームで薄片とし、四酸化ルテニウム、四酸化オスミウム、クロロスルホン酸、酢酸ウラニル、リンタングステン酸、ヨウ素イオン、トリフルオロ酢酸等の染色剤を用いて染色する。染色剤の選択にあたっては、観察対象とする特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕の分子が有する官能基の種類により最適な染色剤を選択する必要がある。この染色剤としては、四酸化ルテニウム、四酸化オスミウムが最適である。

その後、染色した特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕の薄片をTEMで倍率 $2000$ 倍に拡大して写真撮影する。

数平均粒子径及び体積平均粒子径は、TEM写真の画像解析により求められるが、例えば、画像解析ソフトとして、Image-Pro Plus Ver.

4. 0 for Windows (Media Cybernetics 社 (USA) 製、株式会社プラネترون販売) 等を用いることができる。

画像解析により架橋ゴム粒子の面積を求め、以下の式により、数平均粒子径  $d_n$ 、及び体積平均粒子径  $d_v$  を算出することができる。具体的には J. MACROMOL. SCI. - PHYS., B38 (5 & 6), 527 (1999) に記載されている計算方法を用いることができる。

1) TEM 写真を画像解析して求めた架橋ゴム粒子の面積から真円換算した場合の直径 ( $d_{n_j}$ ) の計算式

$$d_{n_j} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A_{particle}}$$

A ; TEM 写真を画像解析して求めた架橋ゴム粒子の面積

2) 数平均架橋ゴム粒子径 ( $d_n$ ) の計算式

$$d_n = \frac{\sum_i d_{n_j}}{n}$$

3) 体積平均架橋ゴム粒子径 ( $d_v$ ) の計算式

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i d_{n_j}^3}{n}}$$

## (2) オレフィン系樹脂

本発明の特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] に用いられるオレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂及び／又は非晶質オレフィン系樹脂を使用することができる。

### ① 結晶性オレフィン系樹脂

結晶性オレフィン系樹脂は特に限定されず、 $\alpha$ -オレフィンを主たる構成単位とするものが好ましい。即ち、オレフィン系樹脂全体を 100 モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィン単位を 80 モル%以上、特に 90 モル%以上含有することが好ましい。

結晶性オレフィン系樹脂は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2 種以上の  $\alpha$ -オレフィンの共重合体であってもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンと、それ以外の単量体との共重合体であってもよい。更に、異なる 2 種以上の結晶性オレ

フィン系樹脂及び／又は共重合樹脂の混合物であってもよい。

結晶性オレフィン系樹脂の製造に用いる $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、前記の共重合ゴムにおいて記載した炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンを用いることがより好ましい。尚、結晶性オレフィン系樹脂がエチレンとの共重合体である場合は、この共重合体全体を100モル%とした場合に、エチレン含量は40モル%以下、特に20モル%以下であることが好ましい。

結晶性オレフィン系樹脂が共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。但し、下記の結晶化度を有するランダム共重合体とするためには、このランダム共重合体全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを除く構成単位の合計含量を15モル%以下、特に10モル%以下とすることが好ましい。また、ブロック共重合体である場合は、このブロック共重合体全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを除く構成単位の合計含量を40モル%以下、特に20モル%以下とすることが好ましい。

尚、ランダム共重合体は、例えば、前記の共重合ゴムと同様な方法により製造することができる。更に、ブロック共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒を用いるリビング重合等により製造することができる。

この結晶性オレフィン系樹脂の結晶性は、X線回折法により測定した結晶化度で50%以上、特に53%以上、更には55%以上であることが好ましい。また、この結晶化度は密度と密接に関係している。例えば、ポリプロピレンの場合、 $\alpha$ 型結晶（単斜晶形）の密度は0.936 g/cm<sup>3</sup>程度、スメチカ型微結晶（擬六方晶形）の密度は0.886 g/cm<sup>3</sup>程度、非晶質（アタクチック）成分の密度は0.850 g/cm<sup>3</sup>程度である。更に、ポリ-1-ブテンの場合、アイソタクチック結晶の密度は0.91 g/cm<sup>3</sup>程度、非晶質（アタクチック）成分の密度は0.87 g/cm<sup>3</sup>程度である。従って、結晶化度が50%以上の結晶性重合体とする場合、密度は0.89 g/cm<sup>3</sup>以上、特に0.90～0.94 g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。この結晶化度が50%未満、或いは密度が0.89 g/cm<sup>3</sup>未満であると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]の耐

熱性、強度等が低下する傾向にある。

また、結晶性オレフィン系樹脂の示差走査熱量計により測定した最大ピーク温度、即ち、融点（以下、単に「 $T_m$ 」という。）は、用いる単量体により異なるが、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上、特に $120^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。この $T_m$ が $100^{\circ}\text{C}$ 未満であると、十分な耐熱性及び強度が得られない傾向にある。

更に、結晶性オレフィン系樹脂の、温度 $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重 $2.16\text{ kg}$ の条件で測定したメルトフローレート（以下、単に「MFR」という。）は $0.1\sim100\text{ g}/10\text{ 分}$ 、特に $0.5\sim80\text{ g}/10\text{ 分}$ であることが好ましい。MFRが $0.1\text{ g}/10\text{ 分}$ 未満であると、混練加工性、押出加工性等が不十分となる傾向にある。一方、MFRが $100\text{ g}/10\text{ 分}$ を越えると、強度が低下する傾向にある。

従って、結晶性オレフィン系樹脂としては、結晶化度が $50\%$ 以上、密度が $0.89\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、エチレン単位の含有量が $20\text{ モル}\%$ 以下、 $T_m$ が $100^{\circ}\text{C}$ 以上、MFRが $0.1\sim100\text{ g}/10\text{ 分}$ 、融点が $140\sim170^{\circ}\text{C}$ であるポリプロピレン及び／又はプロピレンとエチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

## ②非晶質オレフィン系樹脂

非晶質オレフィン系樹脂は特に限定されず、 $\alpha$ -オレフィン単位を主成分とするものが好ましい。即ち、非晶質オレフィン系樹脂全体を $100\text{ モル}\%$ とした場合に、 $\alpha$ -オレフィン単位を $50\text{ モル}\%$ 以上、特に $60\text{ モル}\%$ 以上含有することが好ましい。

この非晶質オレフィン系樹脂は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であってもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンと、それ以外の単量体との共重合体であってもよい。更に、異なる2種以上の重合体及び／又は共重合体の混合物であってもよい。

非晶質オレフィン系樹脂の製造に用いる $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、前記の共重合ゴムの場合と同様な炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンを用いることがより好ましい。

非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチック

アタクチックポリ-1-ブテン等の単独重合体、及びプロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（50モル%以上のプロピレン単位を含有することが好ましい。）、1-ブテンと、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（50モル%以上の1-ブテン単位を含有することが好ましい。）などが挙げられる。

非晶質オレフィン系樹脂が、共重合体からなる場合、この共重合体はランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。但し、ブロック共重合体の場合は、この共重合体におけるプロピレン単位、1-ブテン単位等の主成分となる $\alpha$ -オレフィン単位はアタクチック構造で結合している必要がある。また、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合体からなる非晶質オレフィン系樹脂では、共重合体全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィン含量は50モル%以上、特に60~100モル%であることが好ましい。

非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体、プロピレン（50モル%以上含有）と1-ブテンとの共重合体等が特に好ましい。

尚、このアタクチックポリプロピレンは、結晶性ポリプロピレンの副生成物として得ることができる。また、アタクチックポリプロピレン及びアタクチックポリ-1-ブテンは、ジルコノセン化合物とメチルアルミノキサンとを組み合わせた触媒を用いた重合によっても得ることができる。更に、ランダム共重合体は、前記の共重合ゴムと同様な方法により製造することができ、ブロック共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒を用いるリビング重合等により製造することができる。

また、非晶質オレフィン系樹脂は、190℃における溶融粘度が50 Pa·s以下、特に0.1~30 Pa·s、更には0.2~20 Pa·sであることが好ましい。この溶融粘度が50 Pa·sを越えると、加硫ゴム又は熱可塑性エラストマーと射出融着する場合に、被着体との接着強度が低下する傾向にある。

更に、非晶質オレフィン系樹脂のX線回折法により測定した結晶化度は、50%未満、特に30%以下、更には20%以下であることが好ましい。この結晶化度は結晶性オレフィン系樹脂の場合と同様に密度と密接に関係しており、密度は $0.85 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$ 、特に $0.85 \sim 0.88 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。結晶化度が50%を越える及び密度が $0.89 \text{ g/cm}^3$ を越える、の少なくとも一方である場合は、加硫ゴム又は熱可塑性エラストマーと射出融着する場合に、被着体との接着強度が低下する傾向にある。

尚、この非晶質オレフィン系樹脂の数平均分子量( $M_n$ )は1,000~20,000、特に1,500~15,000であることが好ましい。

このオレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂と非晶質オレフィン系樹脂とを併用してもよいし、いずれか一方のみを用いてもよい。

### ③オレフィン系樹脂の含有量

オレフィン系樹脂の含有量は、ゴムとオレフィン系樹脂との合計を100質量部とした場合に、5~80質量部、特に6~60質量部、更には7~40質量部であることが好ましい。このオレフィン系樹脂の含有量が5質量部未満であると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]の相構造(モルフォロジー)が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造[オレフィン系樹脂が海(マトリックス)となり、架橋ゴムが島(ドメイン)になる。]にならず、成形加工性、機械的特性等が低下することがある。一方、この含有量が80質量部を越えると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]の柔軟性及びゴム弾性が低下し好ましくない。

### (3) 軟化剤

この特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]には、通常、軟化剤が含有される。この軟化剤は特に限定されないが、例えば、①カルボン酸系軟化剤；ステアリン酸、ラウリル酸等、②植物油系軟化剤；やし油、綿実油、アマニ油、ナタネ油等、③パイントール、④ファクチクス；白サブ、黒サブ、鉛サブ等、⑤鉱物油系軟化剤；パラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油、芳香族(アロマ)系鉱物油等、⑥エステル系軟化剤；ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチル

21

アジペート、ジブチルグリコールアジペート、ジブチルカルビトールアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、トリクレジルフォスフェート、クレジルフェニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、ポリエーテル系可塑剤、アジピン酸系ポリエステル等、⑦炭化水素系軟化剤；ポリブテン系、ポリブタジエン系、などが挙げられる。これらのうち、鉱物油系軟化剤が好ましく、重量平均分子量で300～2,000、特に500～1,500の鉱物油系軟化剤がより好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の三者の混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数のうちの50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン環の炭素数が全炭素数のうちの30～45%のものがナフテン系オイル、芳香族環の炭素数が全炭素数のうちの30%以上のものが芳香族系オイルと、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20～800 cSt、特に50～600 cStであるもの、流動点が-40～0℃、特に-30～0℃であるものが好ましい。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

軟化剤の含有量は、ゴム100質量部あたり、200質量部以下とすることができ、180質量部以下、特に150質量部以下、更には100質量部以下とすることが好ましい。軟化剤の含有量が150質量部、特に200質量部を越えると、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕から軟化剤がブリードアウトしたり、機械的特性及びゴム弾性が低下する傾向にある。この軟化剤は、油展ゴムを用いる場合は、この油展ゴムに含まれる軟化剤のみであってもよいし、後添加で更に配合してもよい。

この特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕は、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成型、真空成形、積層成形、カレンダー成形等による加工が容易であり、ゴム弾性、機械的特性に優れた熱可塑性エラストマー成形品とすることができる。

## 〔2〕 アクリレート系樹脂を含有する熱可塑性エラストマー組成物

他の本発明の熱可塑性エラストマー組成物（以下、「アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕」という。）は、ゴム、オレフィン系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂及び水添ジエン系重合体を含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする。

このアクリレート系樹脂含有組成物〔B〕において、ゴム及びオレフィン系樹脂は、それぞれ前記のものを使用することができる。ゴムとしてはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴムが特に好ましい。また、オレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂及び／又は非晶質オレフィン系樹脂を用いることができる。結晶性オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン及びプロピレン-エチレン共重合体が特に好ましい。更に、非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体及びプロピレン（50モル%以上含有）と1-ブテンとの共重合体が特に好ましい。

また、このアクリレート系樹脂含有組成物〔B〕において、ゴム、オレフィン系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂及び水添ジエン系重合体の合計を100質量%とした場合に、ゴムは20～95質量%、特に30～90質量%であることが好ましい。更に、オレフィン系樹脂は3～70質量%、特に5～60質量%であることが好ましい。ゴムの含有量が20質量%未満であると、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕の柔軟性及びゴム弾性が低下する。一方、95質量%を越えると、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕の流動性が低下し、成形加工性が著しく劣る傾向にある。また、オレフィン系樹脂の含有量が3質量%未満であると、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕の相構造（モルフォロジー）が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造〔オレフィン樹脂が海（マトリックス）となり、架橋ゴムが島（ドメイン）となる。〕にならず、成形加工性、機械特性が低下することがある。一方、70質量%を越えると、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

このアクリレート系樹脂含有組成物〔B〕には、通常、前記の軟化剤が含有される。この軟化剤の含有量は、ゴム100質量部あたり、200質量部以下とすることができ、180質量部以下、特に150質量部以下、更には100質量部以下とすることが好ましい。軟化剤の含有量が150質量部、特に200質量部を越えると、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕から軟化剤がブリードアウトしたり、機械的物性及びゴム弾性が低下する傾向にある。この軟化剤は、油展ゴムを用いる場合は、この油展ゴムに含まれる軟化剤のみであってもよいし、後添加で更に配合してもよい。

#### (1) (メタ) アクリレート系樹脂

(メタ) アクリレート系樹脂としては、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体を主成分とするビニル単量体の重合体を使用することができる。アクリル基又はメタクリル基を有する単量体とは、アクリル基又はメタクリル基を1個以上有する単量体のことであり、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸2-メチルブチル、アクリル酸3-メチルブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸1, 2-プロピレングリコール、ジアクリル酸1, 3-プロピレングリコール、ジアクリル酸1, 2-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 4-ブチレングリコール等のジアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸2-メチルブチル、メタクリル酸3-メチルブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-ヘプチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル；ジメタクリル酸1, 2-プロピレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-プロピレングリコール、ジメタクリル酸1, 2-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-

ブチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 4-ブチレングリコール等のジメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

(メタ) アクリレート系樹脂のうちではメタクリル酸メチルの単独重合体、或いはメタクリル酸メチルを主成分として他の単量体を少量共重合させた共重合体が好ましい。この他の単量体としては、例えば、アクリル酸；アクリル酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 s-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 s-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル等の酢酸エステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル類、マレイン酸ジアルキルエステル類、N-フェニルマレイミド等のマレイミド類などが挙げられる。

共重合体のタイプは、特に限定されるものではなく、ランダム共重合体、ジブロック、トリブロック、マルチブロック、櫛形ブロック等のブロック共重合体、多段階グラフト共重合体などの何れであってもよい。また、(メタ) アクリレート系樹脂の構造は、特に限定されるものではなく、直鎖型、分岐型、多層型などの何れであってもよい。

(メタ) アクリレート系樹脂の温度 230℃、荷重 3.8 kg で測定した MFR は特に限定されないが、0.1~100 g/10 分、特に 0.5~80 g/10 分であることが好ましい。

アクリレート系樹脂含有組成物 [B] における (メタ) アクリレート系樹脂の含有量は、1~20 質量%、特に 5~15 質量%であることが好ましい。この含有量が 1 質量%未満であると、アクリレート系樹脂含有組成物 [B] の耐傷付性が低下する。一方、20 質量%を越えると、アクリレート系樹脂含有組成物 [B] の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

## (2) 水添ジエン系重合体

水添ジエン系重合体としては、例えば、共役ジエン単量体の単独重合体、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とのランダム共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体の共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパ状ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパ状ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル結合が30質量%以下のポリブタジエンブロックとビニル結合が30質量%を越える共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体等のジエン系重合体（以下、これらの水添前の重合体を「水添前重合体」ということもある。）を水素添加したものなどが挙げられる。

これらの水添ジエン系重合体のうちでは、ビニル芳香族単量体を主体とする重合体ブロック（A）と共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロック（B）とを有する共役ジエン系重合体の水素添加物、特に、下記のブロック構造を有する共役ジエン系重合体の水素添加物が好ましい。

重合体ブロック（A）は、ビニル芳香族単量体の単独重合体又はビニル芳香族単量体単位を50質量%、好ましくは70質量%を越えて含有するビニル芳香族単量体単位と、共重合可能なその他の単量体、好ましくは共役ジエン単量体との共重合体の構造を備え、また、重合体ブロック（B）は、共役ジエン単量体の単独重合体又はビニル芳香族単量体等の他の単量体を5質量%以下で共重合させた構造を有し、且つブロック構造が $(A-B)_n-A$ 型（ $n$ は1～10の整数）又は $(A-B)_m$ 型（ $m$ は2～10の整数）のブロック共重合体である。尚、端部のAブロックに比較的短いBブロックを有していてもよい。更に、 $[(A-B)_n]_m-M$ 型（ $M$ はSi又はSn等のカップリング剤残基、 $m$ はカップリング剤残基の価数で2～4の整数、 $n$ は1～10の整数であり、好ましくは1又は2で

ある。)の構造を備えるものであってもよい。

このブロック共重合体は、重合体ブロック(A)及び／又は重合体ブロック(B)を複数有していてもよく、例えば、 $A_1-B-A_2$ 型又は $A_1-B_1-A_2-B_2$ 型であってもよい。ここで、ブロック $A_1$ と $A_2$ の各々を構成する単量体単位は、同一であっても、異なってもよい。また、ブロック $B_1$ と $B_2$ の各々の重量平均分子量は同一であっても、異なってもよい。

水添前重合体の製造に用いられるビニル芳香族単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

更に、水添前重合体の製造に用いられる共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられ、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

重合体ブロックAにおいて、ビニル芳香族単量体と共重合可能なその他の単量体は、主として上記の共役ジエン単量体であり、1,3-ブタジエン及びイソプレンが特に好ましい。

水添前重合体の製造に用いる共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体との組成割合(共役ジエン単量体/ビニル芳香族単量体)は、質量比で95/5~40/60が好ましく、93/7~45/55であることがより好ましい。

また、水添前重合体の共役ジエン単位のビニル結合含量(水添前重合体の共役ジエン単位の1,2-及び3,4-ビニル結合の割合)は特に制限されないが、50~85%、特に60~85%であることが好ましい。

この水添ジエン系重合体においては、水添前重合体の共役ジエン単位が有する

共役ジエン由来の二重結合の80%以上、特に90%以上が飽和されていることが好ましい。飽和の割合が80%未満であると、耐候性等が低下する。更に、水添ジエン系重合体の重量平均分子量は、5,000~1,000,000であり、10,000~500,000であることが好ましい。

アクリレート系樹脂含有組成物[B]における水添ジエン系重合体の含有量は、1~10質量%、特に2~9質量%であることが好ましい。この含有量が1質量%未満であると、ゴム、特にエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムと、オレフィン系樹脂及び(メタ)アクリレート系樹脂との相溶性が悪化し、機械的特性が低下する傾向にある。一方、20質量%を越えると、アクリレート系樹脂含有組成物[B]の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

このアクリレート系樹脂含有組成物[B]は、柔軟性と優れた耐傷付性及び成形加工性とを備え、従来よりオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等の耐傷付性が必要とされるレザーシート、航空機及び船舶用のシール材及び内外装表皮材等、土木、建築用のシール材、内外装表皮材或いは防水シート材等、一般機械、装置用のシール材等、弱電部品のパッキン或いはハウジング等、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品などに幅広く利用することができる。

### [3] マレイミド化合物を含有する熱可塑性エラストマー組成物

更に他の本発明の熱可塑性エラストマー組成物(以下、「マレイミド化合物含有組成物[C]」という。)は、ゴム、オレフィン系樹脂、軟化剤及びマレイミド化合物を含有し、該ゴム、該オレフィン系樹脂及び該軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該マレイミド化合物が0.3~10質量部である重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする。

このマレイミド化合物含有組成物[C]において、ゴム及びオレフィン系樹脂

は、それぞれ前記のものを使用することができる。ゴムとしてはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴムが特に好ましい。また、オレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂及び／又は非晶質オレフィン系樹脂を用いることができる。結晶性オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン及びプロピレン-エチレン共重合体が特に好ましい。更に、非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体及びプロピレン（50モル%以上含有）と1-ブテンとの共重合体が特に好ましい。

また、このマレイミド化合物含有組成物〔C〕において、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量%とした場合に、ゴムは20～85質量%、特に30～80質量%であることが好ましい。更に、オレフィン系樹脂は5～70質量%、特に10～50質量%であることが好ましい。ゴムの含有量が20質量%未満であると、マレイミド化合物含有組成物〔C〕の柔軟性及びゴム弾性が低下する。一方、85質量%を越えると、マレイミド化合物含有組成物〔C〕の流動性が低下し、成形加工性に著しく劣る傾向にある。また、オレフィン系樹脂の含有量が5質量%未満であると、マレイミド化合物含有組成物〔C〕の相構造（モルフォロジー）が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造〔オレフィン樹脂が海（マトリックス）となり、架橋ゴムが島（ドメイン）となる。〕にならず、成形加工性、機械物性が低下することがある。一方、70質量%を越えると、マレイミド化合物含有組成物〔C〕の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

このマレイミド化合物含有組成物〔C〕には、通常、前記の軟化剤が含有される。この軟化剤の含有量は、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量%とした場合に、10～75質量%であり、20～60質量%であることが好ましい。軟化剤の含有量が10質量%未満であると、マレイミド化合物含有組成物〔C〕の成形加工性が不十分になる。一方、75質量%を越えると、ゴム弾性及び機械的特性が低下する。この軟化剤は、油展ゴムを用いる場合は、この油展ゴムに含まれる軟化剤のみであってもよいし、後添加で更に配合してもよい。

このマレイミド化合物含有組成物〔C〕においては、重合体組成物は更に（メ

タ) アクリレート系樹脂を含有していてもよい。この(メタ)アクリレート系樹脂としては前記のものを使用することができる。更に、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合に、(メタ)アクリレート系樹脂は1~30質量部、特に5~15質量部であることが好ましい。(メタ)アクリレート系樹脂の含有量が1質量部未満であると、マレイミド化合物含有組成物[C]の耐傷付性が不十分になる。一方、30質量部を越えると、マレイミド化合物含有組成物[C]の柔軟性及びゴム弾性が低下するため好ましくない。

また、このマレイミド化合物含有組成物[C]においては、重合体組成物は(メタ)アクリレート系樹脂に加えて更に水添ジエン系重合体を含有していてもよい。この水添ジエン系重合体としては前記のものを使用することができる。更に、この水添ジエン系重合体の含有量は、(メタ)アクリレート系樹脂に対して質量比で0.1~1、特に0.3~0.7であることが好ましい。この質量比が0.1未満であると、ゴム、特にエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴムと、オレフィン系樹脂及び(メタ)アクリル樹脂との相溶性が悪化し、機械的特性が低下する傾向にある。一方、1を越えると、マレイミド化合物含有組成物[C]の柔軟性及びゴム弾性が低下するため好ましくない。

#### (1) マレイミド化合物

マレイミド化合物は、架橋剤、特に有機過酸化物による動的熱処理時に架橋助剤として作用する。このマレイミド化合物としては、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トルイレンビスマレイミド等が挙げられ、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド(CAS番号; 3006-93-7)が好ましい。

マレイミド化合物の含有量は、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合に、0.3~10質量部であり、0.4~8質量部、特に0.5~5質量部であることが好ましい。マレイミド化合物の含有量が0.3質量部未満であると、射出融着性及び射出融着部の弾性回復性に優れたマレイミド化合物含有組成物[C]とすることができないことがある。一方、10質量部を越えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、射出融着性が却

・って損なわれることがある。

このマレイミド化合物含有組成物〔C〕は優れた射出融着性を有するため、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ブテン・ジエンゴム等のオレフィン系加硫ゴム、エチレン・アクリレートゴム、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム等の加硫ゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーと射出融着して複合させた熱可塑性エラストマー成形品とすることができる。被着体としてはオレフィン系加硫ゴム及びオレフィン系熱可塑性エラストマーが特に好ましい。

[4] ポリシロキサンを含有する熱可塑性エラストマー組成物

また更に他の本発明の熱可塑性エラストマー組成物（以下、「ポリシロキサン含有組成物〔D〕」という。）は、ゴム、軟化剤、オレフィン系樹脂、J I S K 2 2 8 3 に従って25℃で測定した粘度が10,000 c S t 未満である低粘度未変性オルガノポリシロキサン、J I S K 2 2 8 3 に従って25℃で測定した粘度が10,000 c S t 以上である高粘度未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする。

このポリシロキサン含有組成物〔D〕において、ゴム及びオレフィン系樹脂は、それぞれ前記のものを使用することができる。ゴムとしてはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムが特に好ましい。また、オレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂及び／又は非晶質オレフィン系樹脂を用いることができる。結晶性オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン及びプロピレン-エチレン共重合体が特に好ましい。更に、非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体及びプロピレン（50モル%以上含有）と1-

ブテンとの共重合体が特に好ましい。

また、このポリシロキサン含有組成物〔D〕において、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合に、ゴムは20～69質量部、特に23～65質量部、更には25～60質量部であることが好ましい。更に、オレフィン系樹脂は1～50質量部、特に2～45質量部、更には5～40質量部であることが好ましい。ゴムの含有量が20質量部未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の柔軟性及びゴム弾性が低下することがある。一方、69質量部を越えると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の流動性が低下し、成形加工性が著しく劣る傾向にある。また、オレフィン系樹脂の含有量が1質量部未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の相構造（モルフォロジー）が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造〔オレフィン樹脂が海（マトリックス）となり、架橋ゴムが島（ドメイン）となる。〕にならず、成形加工性、機械物性が低下することがある。一方、50質量部を越えると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

このポリシロキサン含有組成物〔D〕には、通常、前記の軟化剤が含有される。この軟化剤の含有量は、ゴム、オレフィン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合に、20～79質量部、特に25～75質量部、更には25～70質量部であることが好ましい。軟化剤の含有量が20質量部未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の流動性が不十分になる。一方、79質量部を越えると、混練の際にゴムとオレフィン系樹脂との分散が不良になることがあり、ゴム弾性も低下する傾向にある。この軟化剤は、油展ゴムを用いる場合は、この油展ゴムに含まれる軟化剤のみであってもよいし、後添加で更に配合してもよい。

このポリシロキサン含有組成物〔D〕は、ゴムと軟化剤とを含み、該ゴムと該軟化剤との合計を100質量％とした場合に、該ゴムは30～70質量％であり、該軟化剤は30～70質量％である油展ゴム、オレフィン系樹脂、JIS K 2283に従って25℃で測定した粘度が10,000 cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン、JIS K 2283に従って25℃で測定した粘度が10,000 cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノ

ポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理して得ることもできる。

この油展ゴムを用いたポリシロキサン含有組成物〔D〕においても、ゴム及びオレフィン系樹脂は、それぞれ前記のものを使用することができる。ゴムとしてはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムが特に好ましい。また、オレフィン系樹脂としては、結晶性オレフィン系樹脂及び／又は非晶質オレフィン系樹脂を用いることができる。結晶性オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン及びプロピレン-エチレン共重合体が特に好ましい。更に、非晶質オレフィン系樹脂としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体及びプロピレン（50モル%以上含有）と1-ブテンとの共重合体が特に好ましい。

更に、油展ゴムを構成するゴムと軟化剤との合計を100質量%とした場合に、各々の含有量はそれぞれ30～70質量%であり、それぞれが35～65質量%、特に40～60質量%であることが好ましい。ゴムが30質量%未満、又は軟化剤が70質量%を越える場合は、ポリシロキサン含有組成物〔D〕から軟化剤がブリードアウトしたり、機械的特性及びゴム弾性が低下する傾向にある。一方、ゴムが70質量%を越え、又は軟化剤が30質量%未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の成形加工性が低下する傾向にある。尚、この軟化剤としては前記の各種のものを特に限定されることなく使用することができる。

更に、このポリシロキサン含有組成物〔D〕では、必要に応じて後添加により軟化剤を更に含有させることもできる。この後添加される軟化剤は、油展ゴム、オレフィン系樹脂、及び後添加される軟化剤の合計を100質量部とした場合に、50質量部以下、特に45質量部以下、更には40質量部以下であることが好ましい。この含有量が50質量部を越えると、混練の際にゴムとオレフィン系樹脂との分散が不良になることがあり、ゴム弾性も低下する傾向にある。この後添加される軟化剤としても前記の各種のものを特に限定されることなく使用することができる。

また、このポリシロキサン含有組成物〔D〕において、油展ゴム、オレフィン系樹脂及び後添加される軟化剤の合計を100質量部とした場合に、油展ゴムは

30～99質量部、特に35～97質量部、更には40～95質量部であることが好ましい。更に、オレフィン系樹脂は1～50質量部、特に2～45質量部、更には5～40質量部であることが好ましい。ゴムの含有量が30質量部未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の柔軟性が低下することがある。一方、99質量部を越えると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の流動性が低下し、成形加工性が著しく劣る傾向にある。また、オレフィン系樹脂の含有量が1質量部未満であると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の相構造（モルフォロジー）が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造〔オレフィン樹脂が海（マトリックス）となり、架橋ゴムが島（ドメイン）となる。〕にならず、成形加工性、機械物性が低下することがある。一方、50質量部を越えると、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の柔軟性とゴム弾性が低下するため好ましくない。

#### （1）低粘度又は高粘度未変性オルガノポリシロキサン

低粘度又は高粘度未変性オルガノポリシロキサンは特に限定されない。この未変性オルガノポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、フルオロポリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジエンポリシロキサン等が挙げられ、これらのうち、ジメチルポリシロキサンが好ましい。また、低粘度未変性オルガノポリシロキサンと、高粘度未変性オルガノポリシロキサンとは同じ化合物であってもよいし、異なってもよい。

##### ①低粘度未変性オルガノポリシロキサン

低粘度未変性オルガノポリシロキサンは、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10,000cSt未満であり、好ましくは7,000cSt未満、より好ましくは5,000cSt未満である。

また、低粘度未変性オルガノポリシロキサンの含有量は、油展ゴム、オレフィン系樹脂及び後添加される軟化剤の合計を100質量部とした場合に、1～10質量部、特に1～8質量部、更には1～5質量部であることが好ましい。尚、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満の低

粘度未変性オルガノポリシロキサンを単独で使用すると、この低粘度未変性オルガノポリシロキサンがポリシロキサン含有組成物〔D〕からブリードアウトする傾向にある。

## ②高粘度未変性オルガノポリシロキサン

高粘度未変性オルガノポリシロキサンは、JIS K 2283で規定される25℃における粘度が10,000 cSt以上であり、好ましくは10,000～1,000,000 cSt、より好ましくは10,000～100,000 cStである。

高粘度未変性オルガノポリシロキサンの含有量は、油展ゴム、オレフィン系樹脂及び後添加される軟化剤の合計を100質量部とした場合に、1～10質量部、特に1～8質量部、更には1～5質量部であることが好ましい。尚、JIS K 2283で規定される25℃における粘度が10000 cSt以上の高粘度オルガノポリシロキサンを単独で使用すると、摺動性が不足することがあり、好ましくない。

JIS K 2283で規定される25℃における粘度が10,000 cSt未満の低粘度未変性オルガノポリシロキサンと、10,000 cSt以上の高粘度未変性オルガノポリシロキサンとを併用することで摺動性が著しく向上する。これらの各々の含有量は、好ましくは低粘度未変性オルガノポリシロキサンが1～10質量部で、且つ高粘度未変性オルガノポリシロキサンが1～10質量部、より好ましくは低粘度未変性オルガノポリシロキサンが1～5質量部で、且つ高粘度未変性オルガノポリシロキサンが1～5質量部である。

## (2) 変性オルガノポリシロキサン

変性オルガノポリシロキサンとしては、オルガノポリシロキサンが官能基で化学修飾されたものであれば特に限定されず、例えば、アクリル変性、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルコール変性、フッ素変性、アルキルアリルポリエーテル変性、エポキシポリエーテル変性等が挙げられる。これらのうち、アクリル変性のオルガノポリシロキサンが好ましく、オルガノポリシロキサンにアクリル酸エステル又はアクリル酸と共重合可能な単量体と

の混合物をグラフト重合させたものが好ましい。

オルガノポリシロキサンにグラフト重合が可能なアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアクリル酸アルキル；アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル等のアクリル酸アルコキシアルキル；アクリル酸シクロヘキシル；アクリル酸フェニル；アクリル酸ベンジル等が挙げられ、これらは 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

また、アクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有不飽和単量体等が挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

グラフト重合に際し、オルガノポリシロキサンとアクリル酸エステル又はアクリル酸エステルと共重合可能な単量体との割合は、質量比で、好ましくは〔オルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル又はアクリル酸エステルと共重合可能な単量体〕が 9/1～1/9、より好ましくは 8/2～2/8 である。アクリル変性オルガノポリシロキサンとしては、信越化学工業社製の商品名「X-22-8171」及び日信化学工業社製「シャリーヌ R-2」等が挙げられる。

変性オルガノポリシロキサンの含有量は、油展ゴム、オレフィン系樹脂及び後添加される軟化剤の合計を 100 質量部とした場合に、0.2～20 質量部であり、0.5～15 質量部、特に 1～10 質量部であることが好ましい。この変性オルガノポリシロキサンは、摺動性を付与する効果よりも、ポリシロキサン含有組成物〔D〕への、重合体組成物と未変性オルガノポリシロキサンとの相溶化剤として機能する。そのため、変性オルガノポリシロキサンの含有量が 0.2 質量部未満では、相溶化が十分ではなく、混練機において未変性オルガノポリシロキサンと、重合体組成物との分散不良を生じたり、押出成形及び射出成形等の成形加工性が悪化する傾向にある。一方、20 質量部を越えると、柔軟性、機械的特性が低下する傾向にある。

このポリシロキサン含有組成物〔D〕は、優れたゴム弾性と熱可塑性とを有するため、熱可塑性樹脂の通常の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、積層成形、カレンダー成形等により容易に加工することができる。また、必要に応じて、発泡、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の二次加工も容易に行うことができる。従って、このポリシロキサン含有組成物〔D〕は、特に、射出融着部を有する各種の複合加工品の他、一般の加工品にも幅広く利用することができる。例えば、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、内外装表皮材等の他、航空機及び船舶用のシール材或いは内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材或いは防水シート材等、一般機械、装置用のシール材等、弱電部品のパッキン或いはハウジング等、日用雑貨品、スポーツ用品等に有用である。

#### 〔5〕架橋剤

架橋に用いられる架橋剤としては、特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕、アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕、マレイミド化合物含有組成物〔C〕及びポリシロキサン含有組成物〔D〕のいずれにおいても同様のものを使用することができる。この架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、フェノール樹脂架橋剤、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビスマレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール架橋剤、ポリアミン、トリアジン化合物及び金属石鹸等が挙げられ、特に有機過酸化物及びフェノール樹脂架橋剤が好ましい。

有機過酸化物は、有機過酸化物の1分間半減期温度 $T_h$ が、用いるポリオレフィン系樹脂の融点を $T_m$ とした場合に、 $T_m \leq T_h \leq T_m + 50$  (°C) の範囲にあることが好ましい。 $T_h$ が $T_m$ 未満では、ゴムとオレフィン系樹脂の溶融混練が十分になされないうちに架橋反応が始まってしまい、熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性及び機械的強度が低下することがある。一方、 $T_h$ が $T_m + 50$  (°C) を越えると、架橋温度が低すぎて架橋不足となり、熱可塑性エラストマー組

成物のゴム弾性及び機械的強度が低下する傾向にある。

有機過酸化物としては、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、p-メンタパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシ)パーベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。これらのうちでは、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン等の分解温度が比較的高いものが好ましい。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

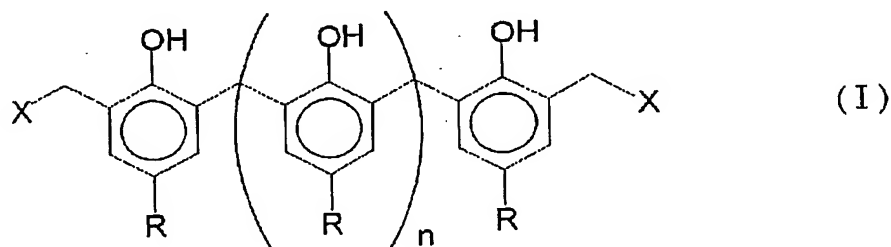
また、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合は、架橋助剤を併用することにより架橋反応を穏やかにすることができ、特に均一な架橋構造を形成することができる。この架橋助剤としては、硫黄又は粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等の硫黄化合物；p-キノンオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム等のオキシム化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トルイレンビスマレイミド

、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ（メタ）アクリル酸亜鉛等の多官能性モノマー類などが挙げられる。これらのうちでは、特に、*p*、*p'*－ジベンゾイルキノンオキシム、*N*、*N'*－*m*－フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましい。これらは１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用することもできる。尚、これらの架橋助剤のうち、*N*、*N'*－*m*－フェニレンビスマレイミドは、架橋剤としての作用を有し、架橋剤として使用することもできる。

架橋剤として有機過酸化物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物を１００質量部とした場合に、０．０５～１０質量部、特に０．１～５質量部とすることが好ましい。有機過酸化物の含有量が０．０５質量部未満であると、架橋度が不足し、熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性及び機械的強度が低下することがある。一方、１０質量部を越えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

架橋剤として有機過酸化物を使用する場合の架橋助剤の使用量は、重合体組成物を１００質量部とした場合に、１０質量部以下、特に０．２～５質量部とすることが好ましい。架橋助剤の含有量が１．０質量部を越えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

また、フェノール系架橋剤としては、例えば、下記の一般式（Ⅰ）で表される *p*－置換フェノール系化合物、*o*－置換フェノール－アルデヒド縮合物、*m*－置換フェノール－アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノール－アルデヒド縮合物等が挙げられ、特に *p*－置換フェノール系化合物が好ましい。



但し、*n*は０～１０の整数であり、*X*はヒドロキシ基、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン原子であり、*R*は炭素数１～１５の飽和炭化水素基である。

尚、*p*－置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下において *p*－置換

フェノールとアルデヒド（好ましくはホルムアルデヒド）との縮合反応により得られる。

架橋剤として、フェノール系架橋剤を用いる場合は、重合体組成物を100質量部とした場合に、0.2～10質量部、特に0.5～5質量部とすることが好ましい。フェノール系架橋剤の含有量が0.2質量部未満であると、架橋度が不足し、熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性及び機械的強度が低下することがある。一方、10質量部を越えると、熱可塑性エラストマーの成形加工性が悪化する傾向にある。

これらのフェノール系架橋剤は単独でも使用することができるが、架橋速度を調整するため、架橋促進剤を併用することもできる。この架橋促進剤としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の金属ハロゲン化物、及び塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプレンゴム等の有機ハロゲン化物などが挙げられる。

また、架橋促進剤の他に、更に、酸化亜鉛等の金属酸化物、或いはステアリン酸等の分散剤を併用することがより望ましい。

#### [6] 他の各種の添加剤

特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]、アクリレート系樹脂含有組成物[B]、マレイミド化合物含有組成物[C]及びポリシロキサン含有組成物[D]には、必要に応じて他の各種の添加剤、例えば、滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤等の安定剤、加工助剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤、フェライト等の金属粉末、ガラス繊維、金属繊維等の無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスカー等の無機ウイスカー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、カーボンブラック、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、カオリン、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、タルク、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロク、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズ、天然ケイ酸、合成ケイ酸等

の充填剤又はこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、フッ素パウダー、シリコーンパウダー、ゴム粉、木粉等の充填剤、シリコーンオイル及び低分子量ポリマーなどを含有させることもできる。

#### [7] 熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]、アクリレート系樹脂含有組成物[B]、マレイミド化合物含有組成物[C]及びポリシロキサン含有組成物[D]（以下、これらの組成物[A]～[D]をまとめていう場合は「熱可塑性エラストマー組成物」という。）は、いずれも同様の方法により製造することができる。

##### （1）バッチ型密閉式混練機と連続式押出機とを用いる製造方法

熱可塑性エラストマー組成物は、ゴムと、ポリオレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物及び架橋剤の少なくとも一部並びに必要なに応じて他の成分を、バッチ型密閉式混練機を用いて混合分散させた混練物を調製した後、この混練物を二軸押出機等の連続式押出機により動的に架橋することによって製造することができる。また、ゴムと、ポリオレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物及び必要に応じて架橋剤を除く他の成分を、バッチ型密閉式混練機を用いて混合分散させた混練物を予め調製した後、この混練物と架橋剤及び必要に応じて他の成分を含有する組成物を、二軸押出機等の連続式押出機により動的に架橋することによって製造することもできる。この「動的に架橋する」とは、剪断力を加えること及び加熱することの両方を行って架橋することをいう。更に、混合分散する混合工程と動的に架橋する架橋工程とは連続して行ってもよい。

##### ①バッチ型密閉式混練機

上記密閉式混練機としては、加圧型ニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー等が挙げられる。

密閉式混練機を用いて重合体組成物を混合分散する場合、軟化剤を供給する方法は特に限定されず、予め重合体組成物に配合しておいてもよく、また、密閉式混練機に重合体組成物と別々に供給してもよい。更に、重合体組成物を混合分散した後で軟化剤を供給してもよいし、油展ゴムを用いてもよい。

また、特に、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の製造において、架橋剤を除いて、重合体組成物を密閉式混練機を用いて溶融混練する場合、未変性及び変性オルガノポリシロキサン及び軟化剤は、予め重合体組成物と混合してもよいし、予め混合することなく密閉式混練機にそれぞれ供給してもよく、特に手順は限定はされない。更に、重合体組成物を溶融混練した後、未変性オルガノポリシロキサン、変性オルガノシロキサン及び系軟化剤を投入してもよいし、当初より重合体組成物と同時に密閉式混練機に投入し、溶融混練してもよく、その手順は特に限定されない。

更に、密閉式混練機で調製された混練物を連続式押出機に投入するためには、好ましくは混練物は予め細かく切断される。細片を作製する方法としては、フィーダルーダーを用いてペレット形状に加工してもよいし、一旦、ロールミルにてシート化したものをシートペレタイザーでペレット形状に加工してもよく、混練物を細断する方法は特に限定されない。

## ②連続式押出機

連続式押出機は特に限定されず、一軸押出機、二軸押出機、二軸ローター型押出機等を使用することができるが、二軸押出機が好ましく、特に $L/D$ （スクリュウ有効長 $L$ と外径 $D$ との比）が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が用いられる。この二軸押出機としては、例えば、2本のスクリュウが噛み合うもの、噛み合わないもの等、任意の二軸押出機を使用することができる。2本のスクリュウの回転方向が同一方向でスクリュウが噛み合うものがより好ましい。このような二軸押出機としては、池貝社製GT、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK（いずれも商標）等が挙げられる。

連続式押出機を用いて動的架橋により熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、架橋剤の供給方法としては、ブレンドミキサーを用いて架橋反応に供される混練物と予め混合して連続式押出機に供給する方法、又はフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等が採用でき、特に限定はされない。

充填剤等を供給する方法も特に限定されず、密閉式混練機において添加しても

よいし、連続式押出機において添加してもよく、更には、両方に供給してもよい。

動的架橋の処理条件は、使用するオレフィン系樹脂の融点、架橋剤の種類等によって異なるが、処理温度は、好ましくはオレフィン系樹脂の融点 ( $T_m$ ) 以上、且つ  $250^\circ\text{C}$  以下の範囲である。オレフィン系樹脂の融解温度未満では、ゴムとオレフィン系樹脂を十分に熔融混練することができず、練り不足が生じ、熱可塑性エラストマー組成物の機械物性が低下することがある。一方、 $250^\circ\text{C}$  を越えると、ゴムの劣化を生じ、熱可塑性エラストマー組成物の機械物性が低下する傾向にある。

(2) 連続式異方向回転二軸混練機と同方向回転二軸押出機とを用いる製造方法

熱可塑性エラストマー組成物は、ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、上流に連続式異方向回転二軸混練機、及び下流に同方向回転二軸押出機を直列に配設した押出装置の連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、連続式異方向回転二軸混練機により原料組成物を混合分散させ、連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物の温度を  $250^\circ\text{C}$  以下に保持しながら、同方向回転二軸押出機により動的に架橋することにより製造することもできる。

この製造方法では、連続式異方向回転二軸混練機において、供給された重合体組成物の熔融混練、及び架橋剤の混合分散を行い、一定温度以下に制御した混練物を同方向回転二軸押出機に供給し、動的架橋反応を完了させることができる。連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物の温度は、用いたオレフィン系樹脂及び架橋剤によって異なるが、連続式異方向回転二軸混練機において架橋反応の進行を抑制した状態で重合体組成物の熔融混練を行うことができる温度に制御する必要がある、また、重合体組成物に含まれるゴム及びオレフィン系樹脂の劣化を防ぐため、 $250^\circ\text{C}$  以下に保持される。

更に、熱可塑性エラストマー組成物は、ゴムと、オレフィン系樹脂と、有機過酸化物の1分間半減期温度を  $T_h$ 、オレフィン系樹脂の融点を  $T_m$  とした場合に、 $T_m \leq T_h \leq T_m + 50$  ( $^\circ\text{C}$ ) の範囲の有機過酸化物と、を含有する重合体組成物を、上流に連続式異方向回転二軸混練機、及び下流に同方向回転二軸押出機を

直列に配設した押出装置の連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、連続式異方向回転二軸混練機により重合体組成物を混合分散させ、連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物の温度  $t_a$  を、 $T_h - 30 \leq t_a \leq T_h + 30$  (°C) の範囲に制御しながら、同方向回転二軸押出機により動的に架橋することにより製造することもできる。

この製造方法では、連続式異方向回転二軸混練機において、供給された重合体組成物の熔融混練、及び架橋剤の混合分散を行い、一定温度以下に制御した混練物を同方向回転二軸押出機に供給し、動的架橋反応を完了させることができる。連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物の温度  $t_a$  は、用いたオレフィン系樹脂及び架橋剤によって異なるが、連続式異方向回転二軸混練機において架橋反応の進行を抑制した状態で重合体組成物の熔融混練を行うことができる温度に制御する必要がある。そのため、架橋反応の進行を抑制できる温度以下でなければならない。架橋剤として少なくとも有機過酸化物を用いる場合は、1分半減期温度を  $T_h$  とした場合に、 $T_h - 30 \leq t_a \leq T_h + 30$  (°C) [好ましくは  $T_h - 20 \leq t_a \leq T_h + 25$  (°C)、より好ましくは  $T_h - 10 \leq t_a \leq T_h + 20$  (°C)] の範囲にする必要がある。連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物の温度  $t_a$  が  $T_h + 30$  (°C) を越えると、連続式異方向回転二軸混練機において急激な架橋反応が進行した状態、或いは架橋反応が終了した状態で混練物が同方向回転二軸押出機に供給されることになり、熱可塑性エラストマー組成物の機械物性、成形加工性が悪化する。一方、温度  $t_a$  が  $T_h - 30$  (°C) 未満であると、熔融混練が不足し、熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下する傾向にある。

連続式異方向回転二軸混練機としては、日本製鋼所社製 CIM、神戸製鋼所社製ミクストロン FCM/NCM/LCM/ACM (いずれも商標) 等が挙げられる。

また、同方向回転二軸押出機は限定されないが、特に  $L/D$  (スクリー有効長  $L$  と外径  $D$  との比) が好ましくは 30 以上、より好ましくは 36 ~ 60 の二軸押出機が用いられる。

架橋剤の供給方法は特に限定されず、重合体組成物に混合して供給する及び／

又は混合分散の工程において供給することができ、具体的には、①ブレンドミキサーを用いて架橋反応に供される重合体組成物と予め混合して、連続式異方向回転二軸混練機に供給する方法、②連続式異方向回転二軸混練機のフィードホッパーから供給する方法がある。また、③連続式異方向回転二軸混練機のフィードホッパーと混練機の出口との間に設けられたバレル開口部から供給してもよい。

連結した装置で、熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、軟化剤、充填剤等の供給方法も特に限定されず、①ブレンドミキサーを用いて架橋反応に供されるゴム及びオレフィン系樹脂と予め混合して連続式異方向回転二軸混練機に供給する方法、②連続式異方向回転二軸混練機、同方向回転二軸押出機、あるいは両方のフィードホッパーから供給する方法、③連続式異方向回転二軸混練機、同方向回転二軸押出機、或いは両方のフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法、④サイドフィーダーを用いて同方向回転二軸押出機に供給する方法等が挙げられる。

また、特に、ポリシロキサン含有組成物〔D〕の製造において、連続式押出機で熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、未変性及び変性オルガノポリシロキサンの供給方法としては、粉体の場合、ミキサーを用いて架橋反応に供される重合体組成物と予め混合して連続式押出機に供給する方法があるが、液体の場合、ミキサーを用いて架橋反応に供される重合体組成物と予め混合して連続式押出機に供給する方法、又はフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等が挙げられる。

これらの方法によって製造された熱可塑性エラストマー組成物のペレット化方法としては、ストランドカット、アンダーウォーターカット、ミストカット、ホットカット等の公知のペレット化装置を用いることができ、特に限定されない。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

## 1. 特定粒子径ゴム粒子含有組成物〔A〕に関する実施例

原料として用いたゴム、結晶性オレフィン系樹脂、非晶質オレフィン系樹脂、軟化剤及び架橋剤等は以下のとおりである。

## 〔1〕原料

## (1) ゴム

①EPDM (a 1 1) ; エチレン／プロピレン／5－エチリデン－2－ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含量66質量%、5－エチリデン－2－ノルボルネン含量4.5質量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度4.7 d l / g、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW－380」、出光興産社製）含有量50質量%

②EPDM (a 1 2) ; エチレン／プロピレン／5－エチリデン－2－ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含量66質量%、5－エチリデン－2－ノルボルネン含量4.5質量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度3.8 d l / g、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW－380」、出光興産社製）含有量40質量%

③EPDM (a 1 3) ; エチレン／プロピレン／5－エチリデン－2－ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含量66質量%、5－エチリデン－2－ノルボルネン含量4.5質量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度2.8 d l / g、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW－380」、出光興産社製）含有量20質量%

## (2) オレフィン系樹脂

①結晶性オレフィン樹脂 (b 1 1) ; プロピレン重合体、密度0.90 g / c m<sup>3</sup>、MFR（温度230℃、荷重2.16 kg）5 g / 10分（商品名「ノバテックPP MA4」、日本ポリケム社製）

②結晶性オレフィン樹脂 (b 1 2) ; プロピレン／エチレンランダム共重合体、密度0.90 g / c m<sup>3</sup>、MFR（温度230℃、荷重2.16 kg）3 g / 10分（商品名「ノバテックPP BC5CW」、日本ポリケム社製）

③結晶性オレフィン樹脂 (b 1 3) ; プロピレン／エチレンランダム共重合体

、密度  $0.90 \text{ g/cm}^3$ 、MFR（温度  $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16 \text{ kg}$ ）  $23 \text{ g/10分}$ （商品名「ノバテック PP FL25R」、日本ポリケム社製）

④非晶質オレフィン樹脂（b2）；プロピレン／1-ブテン非晶質共重合体；プロピレン含量 71 モル%、熔融粘度  $8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、密度  $0.87 \text{ g/cm}^3$ 、 $M_n 6500$ （商品名「APAO UT2780」、宇部興産社製）

（3）鉱物油系軟化剤（g1）；水素添加パラフィン油（商品名「ダイアナプロセスオイル PW380」、出光興産社製）

（4）架橋剤

①架橋剤（h1）；2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3,1 分間半減期温度  $194.3^\circ\text{C}$ （商品名「パーヘキサ25B-40」、日本油脂社製）

②架橋剤（h2）；2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,1 分間半減期温度  $179.8^\circ\text{C}$ （商品名「パーヘキシン25B-40」、日本油脂社製）

③架橋剤（h3）；ジビニルベンゼン（純度 55%）（三共化成社製）

（5）老化防止剤（j1）；商品名「イルガノックス1010」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

（6）滑剤〔シリコンオイル（k1）〕；オルガノポリジメチルシロキサン（商品名「SH-200（100cSt）」、トーレ・ダウコーニング・シリコン社製）

## [2] 特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] の製造

（1）密閉式混練機＋連続式押出機を用いた製造方法（製造方法1）

実施例 1、3、5

表1に示す配合から架橋剤を除いた原料組成物を  $150^\circ\text{C}$  に加熱した加圧ニーダー（森山製作所社製）に投入し、各成分が均一に分散するまで  $40 \text{ rpm}$  で 15 分間混練した。その後、熔融状態の組成物を  $180^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ rpm}$  に設定したフィーダールーダー（森山製作所社製）を用いてペレット化した。得られたペレットに表1に示す配合割合の架橋剤（h1）～（h3）を添加し、ヘンシェルミ

キサーを用いて30秒間混合した。次いで、重量式フィーダー（商品名「KF-C88」、クボタ社製）を用いて二軸押出機（同方向非噛み合い型スクリー、 $L/D$ （外径45mm、スクリー有効長 $L$ と外径 $D$ との比）=38.5、商品名「PCM-45」、池貝社製）に吐出量40kg/hrで供給し、シリンダー温度設定200℃、スクリー回転数300rpmで動的熱処理を施しながら押し出して、特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]を製造した。

（2）連続式異方向回転二軸混練機+同方向回転二軸押出機の2台連結装置を用いた製造（製造方法2）

#### 実施例2、4、6及び比較例4

表1に示す配合割合の原料組成物をヘンシェルミキサーを用いて30秒間混合した。その後、連続式異方向回転二軸混練機（異方向噛み合い型2ローター、 $L/D=10$ 、商品名「ミクストロンLCM」、神戸製鋼所社製）の後に同方向回転二軸押出機（同方向非噛み合い型スクリー、 $L/D=42$ 、商品名「TEX44SS」、日本製鋼所社製）を連結した装置に上記で混合した原料組成物を2台の重量式フィーダー（商品名「KF-C88」、クボタ社製）を用いて吐出量40kg/hrで連続式異方向二軸混練機の原料導入口より供給し、シリンダー温度設定80℃、ローター回転数350~800rpm、ゲート開度1~40%、オリフィス開度100%で熔融混練した。次いで、熔融状態の組成物を連続式異方向回転二軸混練機に直結された同方向二軸押出機に供給し、シリンダー温度設定200℃、スクリー回転数400rpmで動的熱処理による架橋反応を施して、特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]を製造した。尚、鉱物油系軟化剤は連続式異方向回転二軸混練機の第1混練ローター部シリンダーから圧入した。

（3）連続式押出機を用いた製造方法（製造方法3）

#### 比較例1~3

表1に示す配合割合の原料組成物をヘンシェルミキサーを用いて30秒間混合した後、二軸押出機（同方向非噛み合い型スクリー、 $L/D=38.5$ 、商品名「PCM-45」、池貝社製）に、各種添加剤を混合したゴムとオレフィン系樹脂を2台の重量式フィーダー（商品名「KF-C88」、クボタ社製）を用いて、吐出量40kg/hrで供給し、シリンダー温度設定200℃、スクリー

・ 回転数 300 rpm で動的熱処理を施しながら押し出し、特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] を製造した。

尚、これら 3 通りの方法による製造において、連続式異方向回転二軸混練機の出口の混練物温度及び同方向回転二軸押出機の出口の混練物の温度は、非接触温度計（商品名「PT-3LF 型」、オプテックス社製）を用いて測定した。

### [3] 特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] の評価

上記のようにして得られた特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] を評価するために下記項目の測定を行った。

(1) メルトフローレート (MFR) ; 230℃、荷重 10 kg で測定した。

(2) 硬度 ; JIS K 6253 に準じた。

(3) 引張破断強度及び引張破断伸び ; JIS K 6251 に準じた。

(4) 圧縮永久歪み ; JIS K 6262 に準じた。

(5) 押出加工性 ; ラボプラストミル押出機（外径 = 20 mm、 $L/D = 25$ 、東洋精機社製）を用いて、下記条件にて平板押出（口金部幅 25 mm、厚さ 1.5 mm）を行い、その外観を目視で評価した。表面が平滑でエッジのあるものは○、それ以外はすべて×とした。

（ラボプラストミル押出機の設定）

シリンダー C1 ; 180℃

シリンダー C2 ; 190℃

シリンダー C3 ; 210℃

ダイ ; 205℃

スクリー回転数 ; 40 rpm

### (6) ブツ

熔融混練性の指標として特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] の「ブツ」を測定した。「ブツ」とは、特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] の製造時にゴムとオレフィン系樹脂が十分に熔融混練されず、架橋剤の存在下に動的に処理された際に生成する目視可能なゴムの巨大ゲル、オレフィン系樹脂の未熔融物、或いはフィッシュアイ等である。「ブツ」の評価は、特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [

A] を、電気加熱方式 6 インチロール（関西ロール社製）を用い、温度 180℃、ロール間隙 0.5 mm に設定して、薄肉シートとし、20×20 cm の大きさの薄肉シートに存在する「ブツ」を目視で計数して行った。判断基準は下記のとおりである。

0～30 個未満；極少、30～100 個未満；少、100 個以上；多

（7）ゲル分率；前記の方法により測定した。

（8）TEM 写真の撮影

特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] の TEM 写真は、特定粒子径ゴム粒子含有組成物 [A] を凍結ミクロトームにより薄片とし、四酸化ルテニウムを使用して染色し、その後、染色された薄肉片を透過型電子顕微鏡（商品名「H-7500」、日立製作所社製）を用いて倍率 2,000 倍に拡大して写真撮影した。

TEM 写真の画像解析の際には、画像解析ソフトとして Image-Pro Plus Ver. 4.0 for Windows (Media Cybernetics 社製) を用いて架橋ゴム粒子の面積を求めた。

求められた架橋ゴム粒子の面積より前記の式を用いて、数平均粒子径  $d_n$  及び体積平均粒子径  $d_v$  を求め、これらより  $d_v/d_n$  を算出した。

表 1

油展ゴム	極限粘度 (dl/g)	鉱物油系軟化剤含量 (質量%)	実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
油展EPDM(a11)	4.7	50	-	-	-	-	75(37.5)	75(37.5)	-	-	75(37.5)	-
油展EPDM(a12)	3.8	40	80(48)	80(48)	-	-	-	-	80(48)	-	-	80(48)
油展EPDM(a13)	2.8	20	-	-	75(60)	75(60)	-	-	-	75(60)	-	-
結晶性オレフィン系樹脂 (b11)			-	-	25	25	-	-	-	25	-	-
結晶性オレフィン系樹脂 (b12)			20	20	-	-	-	-	20	-	-	20
結晶性オレフィン系樹脂 (b13)			-	-	-	-	7	7	-	-	7	-
非晶質オレフィン系樹脂 (b2)			-	-	-	-	7	7	-	-	7	-
後添加鉱物油系軟化剤 (g1)			-	-	-	-	11	11	-	-	11	-
ゴムを100質量部とした場合の軟化剤の含有量 (質量部)			66.7	66.7	25	25	129	129	66.7	25	129	66.7
ゴムとポリブタジエン系樹脂との合計を100質量部とした場合の架橋剤の合計量 (質量部)			70.6	70.6	70.6	70.6	72.8	72.8	70.6	70.6	70.6	70.6
架橋剤 (h1)			29.4	29.4	29.4	29.4	27.2	27.2	29.4	29.4	27.2	29.4
架橋剤 (h2)			1	1	-	-	-	-	-	-	-	1
架橋剤 (h3)			-	-	0.7	0.7	1	1	-	0.7	1	-
ゴムとポリブタジエン系樹脂との合計を100質量部とした場合の架橋剤の合計量 (質量部)			1.2	1.2	0.7	0.7	1.2	1.2	1.2	0.7	1.2	1.2
老化防止剤 (j1)			3.2	3.2	1.6	1.6	4.3	4.3	1.8	1.6	4.3	3.2
シリコーンオイル (k1)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
製造方法			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
連続異方向回転二軸混練機のゲート開度 (%)			1	2	1	2	1	2	3	3	3	2
連続異方向回転二軸混練機のオリフィス開度 (%)			-	40	-	15	-	1	-	-	-	10
連続異方向回転二軸混練機のローター回転数 (rpm)			-	100	-	100	-	100	-	-	-	30
連続異方向回転二軸混練機の出口の混練物温度 (°C)			-	750	-	350	-	800	-	-	-	500
同方向回転二軸押出機の出口の混練物温度 (°C)			-	194	-	196	-	169	-	-	-	261
MFR (g/10min)			225	222	266	275	251	247	246	273	244	251
硬度 (JIS A 硬度)			25	10	17	10	75	120	46	25	143	5
引張破断強度 (MPa)			73	75	86	87	49	50	73	87	49	75
引張破断伸び (%)			8.1	9.9	9.8	9.9	3.9	4.3	7	9.2	3.2	5.4
圧縮永久歪み (%)			600	640	650	670	620	650	590	630	600	530
押出加工性			38	34	45	49	38	33	45	56	40	39
ゲル分率 (%)			少	少	少	少	少	少	多	多	多	多
数平均粒子径 dn (μm)			97.4	98.7	97.8	98.9	99.4	99.3	97.9	98.5	99.1	98.1
体積平均粒子径 dv (μm)			0.773	0.567	0.672	0.598	0.729	0.644	1.304	1.228	1.173	2.134
TEM写真の画像解析結果			1.016	0.722	0.885	0.718	0.938	0.759	2.127	1.998	1.862	3.677
dv/dn			1.314	1.273	1.317	1.201	1.287	1.179	1.631	1.627	1.587	1.723

油展EPDMの欄の括弧内はEPDMの含有量 (質量部) である。

#### [4] 実施例の効果

表1より、製造方法1により得られた特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]（実施例1、3及び5）は、物性及び押出加工性に優れ、その成形体にブツも少なかった。また、製造方法2により得られた特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]のうち、比較例4では、連続異方向回転二軸混練機の出口の混練物温度 $t_a$ が250℃より高く、押出加工性に劣っていた。更に、その成形体にはブツが多く見られ、架橋ゴム粒子の平均粒子径が大きく、 $dv/dn$ 比も高かった。一方、実施例2、4及び6では、いずれも連続異方向回転二軸混練機の出口の混練物温度 $t_a$ が250℃より低く、また、架橋剤の1分半減期温度 $T_h$ との関係 $T_h - 30 \leq t_a \leq T_h + 30$ が成り立った。更に、押出加工性に優れ、その成形体にはブツが少なく、特に、実施例2及び4では非常に少なかった。また、数平均粒子径 $d_n$ は0.55～0.65 $\mu m$ であり、 $dv/dn$ 比も1.18～1.27であって、いずれも良好であった。

更に、製造方法3により得られた特定粒子径ゴム粒子含有組成物[A]（比較例1～3）は、押出加工性に劣り、ブツも多く、架橋ゴム粒子の平均粒子径が大きく、 $dv/dn$ 比も高かった。

#### 2. アクリレート系樹脂含有組成物[B]に関する実施例

原料として用いたゴム、結晶性オレフィン系樹脂、非晶質オレフィン系樹脂、軟化剤及び架橋剤等は以下のとおりである。

##### [1] 原料

(1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴム(a11)；エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含有量66重量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含有量4.5重量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta] = 4.7$ 、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW380」、出光興産社製）含有量50重量%

##### (2) オレフィン系樹脂

①結晶性オレフィン樹脂(b13)；プロピレン／エチレンランダム共重合体

、密度  $0.90 \text{ g/cm}^3$ 、MFR (温度  $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16 \text{ kg}$ )  $23 \text{ g/10分}$  (商品名「ノバテック PP FL25R」、日本ポリケム社製)

②非晶質オレフィン樹脂 (b2) ; プロピレン/1-ブテン非晶質共重合体 ; プロピレン含量 71 モル%、熔融粘度  $8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、密度  $0.87 \text{ g/cm}^3$ 、 $M_n 6500$  (商品名「APAO UT2780」、宇部興産社製)

(3) (メタ) アクリレート系樹脂 (c1) ; メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル共重合体、密度  $1.19 \text{ g/cm}^3$ 、MFR (温度  $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $3.8 \text{ kg}$ )  $8 \text{ g/10min}$  (商品名「パラペット G」、クラレ社製)

(4) 水添ジエン系重合体 (d1)

下記の方法により水添ジエン系重合体を合成した。尚、各種の測定は下記の方法により行った。

①ビニル芳香族化合物含量 ;  $679 \text{ cm}^{-1}$  のフェニル基の吸収をもとに、赤外分析法により測定した。

②共役ジエンのビニル結合含量 ; 赤外分析法を用い、モレロ法により算出した。

③水添率 ; 四塩化炭素を溶媒に用い、 $90 \text{ MHz}$ 、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから算出した。

④重量平均分子量 ; テトラヒドロフランを溶媒に用い、 $38^\circ\text{C}$  におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算で求めた。

#### 水添ジエン系重合体の合成方法

内容積 5 リットルのオートクレーブに、シクロヘキサン  $2.5 \text{ kg}$ 、テトラヒドロフラン  $15 \text{ g}$ 、スチレン (ブロック A 成分)  $110 \text{ g}$ 、 $n$ -ブチルリチウム  $0.55 \text{ g}$  を加えて、 $50^\circ\text{C}$  で重合転化率 98% 以上まで重合を行なった。その後、1,3-ブタジエン (ブロック B 成分)  $220 \text{ g}$  を添加して、重合転化率が 98% 以上になるまで重合を行ない、更にスチレン (ブロック A 成分)  $110 \text{ g}$  を添加し、重合転化率が 100% になるまで重合した。

重合完結後、反応液を  $70^\circ\text{C}$  にし、 $n$ -ブチルリチウム  $0.33 \text{ g}$ 、 $t$ -ヒドロキシー 4-メチル-2-ペンタノン  $0.61 \text{ g}$ 、ビス (シクロペンタジエニル

）チタニウムジクロライド 0.21 g 及びジエチルアルミニウムクロライド 0.76 g を加え、水素圧力  $10 \text{ kg/cm}^2$  で 1 時間反応させて水素添加した。この反応液を、大量のメチルアルコールに投入して混合し、析出する固形物を回収、乾燥してブロック共重合体を得た。この水添ジエン系重合体 (d 1) は、A-B-A 型であって、水添率は 95%、ブロック B のブタジエン単位における 1,2-ビニル結合含量は 80%、ブロック A/ブロック B の質量部比は 50/50、重量平均分子量は 100,000 であった。

#### (5) 架橋剤及び架橋助剤

①架橋剤 (h 1) ; 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン (商品名「パーヘキサ 25B-40」、日本油脂社製)

②架橋助剤 (i 1) ; ジビニルベンゼン (純度 55%)、三共化成社製

③架橋助剤 (i 2) ; 商品名「バルノック PM」、大内新興化学工業社製

#### (6) その他の添加剤

①老化防止剤 (j 1) ; 商品名「イルガノックス 1010」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

②シリコーンオイル (k 1) ; オルガノポリジメチルシロキサン、商品名「SH-200 (100 cSt)」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製

実施例 7

#### [2] アクリレート系樹脂含有組成物 [B] の製造

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴム (a 1 1) 80 質量部、結晶性オレフィン樹脂 (b 1 3) 10 質量部、非晶質オレフィン樹脂 (b 2) 5 質量部、(メタ)アクリレート系樹脂 (c 1) 5 質量部、水添ジエン系重合体 (d 1) 2 質量部、老化防止剤 (j 1) 0.1 質量部及びシリコーンオイル (k 1) 0.2 質量部を、150℃に加熱した容量 10 リットルの双腕型加圧ニーダー (モリヤマ社製) に投入し、40 rpm で 20 分間混練した。その後、熔融状態の組成物を 180℃、40 rpm に設定したフィーダールーダー (モリヤマ社製) にてペレット化した。次いで、得られたペレットに架橋剤 (h 2) 0.5 質量部及び架橋助剤 (i 2) 0.5 質量部を配合し、ヘンシェルミキサーにて 30 秒混合

した。その後、二軸押出機（池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリーであり、スクリーフライト部の長さLとスクリー直径Dとの比であるL/Dが33.5である）を用いて、230℃、300rpmで2分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出して、ペレット状の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物であるアクリレート系樹脂含有組成物〔B〕を製造した。

### 〔3〕試験片の作製

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを射出成形機（商品名「N-100」、日本製鋼社製）を用いて射出成形し、厚さ2mm、長さ120mm、幅120mmのシートを作製し、各種の評価に供した

### 〔4〕アクリレート系樹脂含有組成物〔B〕の評価

（1）流動性；温度230℃、荷重10kgでメルトフローレート測定し、流動性の指標とした。

（2）硬度；柔軟性の指標としてJIS K 6253に準拠して測定した。

（3）引張破断強度及び引張破断伸び；JIS K 6251に準拠して測定した。

（4）圧縮永久歪み；ゴム弾性の指標としてJIS K 6262に準拠し、70℃、22時間の条件で測定した。

（5）耐傷付性試験①；東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを使用し、一定荷重（初期10g荷重から10gずつ荷重を増加させる。）を掛けた金属爪（タングステンカーバイド製）を成形シート表面上に走査させ、傷が付いた時点での荷重値を測定した。荷重値が大きいほど耐傷付性に優れていることになる。

（6）耐傷付性試験②；親指の爪で成形シート表面を擦って傷付き度合いを目視判定した。

評価基準は、○；傷が付かない、△；うっすらと傷が入る、×；深い傷が入る、である。

以上の測定結果を表2に示す。

## 実施例 8 ～ 10 及び比較例 5 ～ 10

表 2 に示す配合割合で、実施例 7 と同様にして、ペレット状のアクリレート系樹脂含有組成物 [B] 及び試験片を作製した。得られたアクリレート系樹脂含有組成物 [B] の評価結果を表 2 に示す。

表 2

		実 施 例				比 較 例					
		7	8	9	10	5	6	7	8	9	10
油展EPDM(a11) (鉱物油系軟化剤含有量50質量%)		80(40)	65(32.5)	70(35)	60(30)	70(35)	85(42.5)	80(40)	65(32.5)	70(35)	60(30)
結晶性ポリブチン系樹脂		10	20	10	22	25	13	20	22	22	22
非晶質ポリブチン系樹脂		5	-	5	3	5	2	-	3	3	3
(メ)アクリレート系樹脂		5	10	10	10	-	-	-	10	-	10
水添ジイソ系重合体		2	5	5	5	-	-	-	-	5	5
ジム、ポリブチン系樹脂、(メ)アクリレート系樹脂及び水添ジイソ系重合体の合計を100質量%とした場合の含有量(質量%)		64.5	48.1	53.8	42.9	53.8	73.9	66.7	48.1	53.8	42.9
架橋剤		24.2	29.6	23.1	35.7	46.2	26.1	33.3	37	38.5	35.7
架橋助剤		8.1	14.8	15.4	14.3	-	-	-	14.9	-	14.3
老化防止剤		3.2	7.5	7.7	7.1	-	-	-	-	7.7	7.1
シリコーンオイル		0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	-
流動性		-	1.25	1.25	-	0	1.25	1.25	-	-	-
機械的特性		0.5	-	-	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	-
硬度(タイプAデュロメータ硬さ)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
引張破断強度[MPa]		0.2	0.2	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
引張破断伸び(%)		3	10	4	32	35	2	6	30	39	14
CS(701°C×22hr) [%]		60	80	68	88	86	60	74	86	82	86
①		6.2	7	5.4	8.5	10.3	7	8.2	5.1	9.8	4.1
②		740	650	720	650	760	600	650	660	680	720
耐傷付試験		45	51	50	61	51	58	40	65	61	90
油展EPDMの欄の括弧内はEPDMの含有量(質量部)である。		40	50	40	50	10以下	10以下	10以下	40	10以下	10以下
		○	○	○	○	×	×	×	○	×	×

油展EPDMの欄の括弧内はEPDMの含有量(質量部)である。

## (6) 実施例の効果

表2より、実施例7～10は耐傷付性、機械的特性、ゴム弾性に優れていることが分かる。また、比較例5～7は(メタ)アクリレート系樹脂及び水添ジエン系重合体を含有していないため、耐傷付性に劣る。更に、比較例8は水添ジエン系重合体を含有していないため、機械的特性に劣る。また、比較例9は(メタ)アクリレート系樹脂を含有していないため、耐傷付性に劣り、比較例10は架橋していないため、機械的特性、ゴム弾性及び耐傷付性に劣る。

## 3. マレイミド化合物含有組成物 [C]

原料として用いたゴム、結晶性オレフィン系樹脂、非晶質オレフィン系樹脂、軟化剤及び架橋剤等は以下のとおりである。

### [1] 原料

#### (1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴム

エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合ゴム (a11) ; エチレン含有量66重量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含有量4.5重量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta] = 4.7$  ) と鉱物油系軟化剤(商品名「ダイアナプロセスオイルPW380」、出光興産社製)とを重量比で50/50の割合で含有する油展エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合体

#### (2) オレフィン系樹脂

①結晶性オレフィン樹脂(b13) ; プロピレン/エチレンランダム共重合体、密度 $0.90 \text{ g/cm}^3$ 、MFR(温度230℃、荷重2.16kg) 23g/10分(商品名「ノバテックPP FL25R」、日本ポリケム社製)

②非晶質オレフィン樹脂(b2) ; プロピレン/1-ブテン非晶質共重合体、プロピレン含量71モル%、熔融粘度 $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、密度 $0.87 \text{ g/cm}^3$ 、 $M_n 6500$ (商品名「APAO UT2780」、宇部興産社製)

#### (3) (メタ)アクリレート系樹脂

メタクリル酸メチル・アクリル酸メチル共重合体(c1) ; 密度 $1.19 \text{ g/}$

$\text{cm}^3$ 、MFR（温度  $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $3.8\text{ kg}$ ） $8\text{ g}/10\text{ min}$ （商品名「パラペットG」、クラレ社製）

#### （4）水添ジエン系重合体（d1）

下記の方法により水添ジエン系重合体を合成した。尚、各種の測定は下記の方法により行った。

①ビニル芳香族化合物含量； $679\text{ cm}^{-1}$ のフェニル基の吸収をもとに、赤外分析法により測定した。

②共役ジエンのビニル結合含量；赤外分析法を用い、モレロ法により算出した。

③水添率；四塩化炭素を溶媒に用い、 $90\text{ MHz}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

④重量平均分子量；テトラヒドロフランを溶媒に用い、 $38^\circ\text{C}$ におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めた。

#### 水添ジエン系重合体の合成方法

内容積5リットルのオートクレープに、シクロヘキサン $2.5\text{ kg}$ 、テトラヒドロフラン $15\text{ g}$ 、スチレン（ブロックA成分） $110\text{ g}$ 、 $n$ -ブチルリチウム $0.55\text{ g}$ を加えて、 $50^\circ\text{C}$ で重合転化率 $98\%$ 以上まで重合を行なった。その後、1,3-ブタジエン（ブロックB成分） $220\text{ g}$ を添加して、重合転化率が $98\%$ 以上になるまで重合を行ない、更にスチレン（ブロックA成分） $110\text{ g}$ を添加し、重合転化率が $100\%$ になるまで重合した。

重合完結後、反応液を $70^\circ\text{C}$ にし、 $n$ -ブチルリチウム $0.33\text{ g}$ 、 $t$ -ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン $0.61\text{ g}$ 、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド $0.21\text{ g}$ 及びジエチルアルミニウムクロライド $0.76\text{ g}$ を加え、水素圧力 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ で1時間反応させて水素添加した。この反応液を、大量のメチルアルコールに投入して混合し、析出する固形物を回収、乾燥してブロック共重合体を得た。この水添ジエン系重合体（d1）は、A-B-A型であって、水添率は $95\%$ 、ブロックBのブタジエン単位における1,2-ビニル結合含量は $80\%$ 、ブロックA/ブロックBの質量部比は $50/50$

、重量平均分子量は100,000であった。

(5) 架橋剤

①有機過酸化物(h1) ; 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名「パーヘキサ25B-40」、日本油脂社製)

②架橋助剤(i1) ; ジビニルベンゼン(純度55wt%)、三共化成社製

(6) マレイミド化合物(e1) ; N,N'-m-フェニレンビスマレイミド(商品名「パルノックPM」、大内新興化学工業社製)

(7) その他の添加剤 ;

①老化防止剤(j1) ; 商品名「イルガノックス1010」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

②シリコンオイル ; ポリジメチルオルガノシロキサン商品名「SH-200(粘度=100cSt)」、トーレ・ダウコーニング・シリコン社製

実施例11

[2] マレイミド化合物含有組成物[C]の製造

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系ランダム共重合ゴム(a11)80質量部、結晶性オレフィン樹脂(b13)15質量部、非晶質オレフィン樹脂(b2)5質量部、マレイミド化合物(e1)0.5質量部及び老化防止剤(j1)0.1質量部を、150℃に加熱した容量10リットルの双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練した。その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。次いで、得られたペレットに有機過酸化物(h2)1質量部及びシリコンオイル(k1)0.2質量部を配合し、ヘンシェルミキサーにて30秒混合し、二軸押出機(池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリュウであり、スクリュウフライト部の長さLとスクリュウ直径Dとの比であるL/Dが33.5である)を用いて、230℃、300rpmで2分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出し、ペレット状の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物であるマレイミド化合物含有組成物[C]を製造した。

### [3] マレイミド化合物含有組成物 [C] の試験片作製

得られたマレイミド化合物含有組成物 [C] のペレットを射出成形機（商品名 N-100、日本製鋼所社製）を用いて射出成形を行い、厚み 2 mm、長さ 120 mm、幅 120 mm のシートを作製し各種評価に供した。

### [4] マレイミド化合物含有組成物 [C] の評価

(1) 流動性；温度 230℃、荷重 10 kg でメルトフローレート測定し、流動性の指標とした。

(2) 硬度；柔軟性の指標として JIS K 6253 に準拠して測定した。

(3) 引張破断強度及び引張破断伸び；JIS K 6251 に準拠して測定した。

(4) 圧縮永久歪み；ゴム弾性の指標として JIS K 6262 に準拠し、70℃、22 時間の条件で測定した。

(5) 射出融着性；オレフィン系加硫ゴム試験片にマレイミド化合物含有組成物 [C] を射出融着した試験片を用いて、マレイミド化合物含有組成物 [C] と被着体との継ぎ目部を起点として、角度 180° に折り曲げ、10 回往復屈曲したときの接着界面の剥離状態を目視にて観察した。

評価基準は、○；剥離なし、△；一部剥離がみられる、×；剥離して破断にいたる、である。

#### ①被着体の作製

被着体として、以下のオレフィン系加硫ゴムシートを作製し、試験に供した。

エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合ゴム（エチレン含量 72 モル％、プロピレン含量 28 モル％、ムーニー粘度 92、よう素価 15、商品名「EP 103A」、JSR 社製）100 質量部に対して、カーボンブラック（商品名「シースト 116」、東海カーボン社製）145 質量部、鉍物油系軟化剤（g1）（商品名「ダイアナプロセスオイル PW380」、出光興産社製）85 質量部、活性亜鉛華（堺化学工業社製）5 重量部、ステアリン酸（旭電化工業社製）1 質量部、加工助剤（商品名「ヒタノール 1501」、日立化成工業社製）1 質量部、離型剤（商品名「ストラクトール WB212」、シ

ル・アンド・ザイラハー社製) 2質量部及び可塑剤(ポリエチレングリコール) 1質量部を、容量3リットルのパンバリーミキサー(神戸製鋼所製)を用いて、50℃、70rpm、時間2.5分の条件で混練した。その後、脱水剤(商品名「ベスタPP」、井上石灰工業社製) 10質量部、加硫促進剤(商品名「M」 1質量部、商品名「PX」 1質量部、商品名「TT」 0.5質量部、商品名「D」 1質量部、すべて大内新興化学工業社製)及び硫黄2.2質量部を添加し、6インチオープンロール(関西ロール社製)を用いて50℃で混練した。次いで、170℃で10分間加硫して、120mm四方、厚さ2mmのオレフィン系加硫ゴムシートを得た。このシートを、ダンベルカッターで長さ60mm、幅50mmに打ち抜いて被着体を作製した。

②オレフィン系加硫ゴムに熱可塑性エラストマーを射出融着した試験片の作製  
射出成形機(株式会社日本製鋼所製、型式「N-100」)の割型内(120×120×2mmの試験片形状)に、上記被着体(60×50×2mm)を予め貼り付けておき、得られた各熱可塑性エラストマー組成物を被着体上に射出成形し、熱可塑性エラストマー組成物とオレフィン系加硫ゴム(被着体)とが融着した角板(120×120×2mm)を作製した。

(6)耐傷付性試験①及び②;前記と同じ方法により評価した。評価基準も同じである。

以上の結果を表3及び表4に示す。

実施例12~18、比較例11~15

表3及び表4に示す配合割合で、実施例11と同様にして、ペレット状のマレイミド化合物含有組成物[C]を製造し、試験片を作製した。また、同様にしてマレイミド化合物含有組成物[C]を評価した。結果を表3及び表4に示す。

表 3

		実 施 例							比 較 例		
		11	12	13	14	15	11	12	13		
配 合	油展EPDM(a11) (鉱物油系軟化剤含有量50質量%)	80(40)	80(40)	70(35)	75(37.5)	65(32.5)	80(40)	80(40)	80(40)	80(40)	
	結晶性ポリブチン系樹脂 (b13)	15	15	25	20	10	15	15	15	15	
	非晶質ポリブチン系樹脂 (b2)	5	5	5	5	10	5	5	5	5	
	スズ化合物 (e1)	0.5	0.5	0.5	1	0.5	-	0.25	-	-	
	ゴム、ポリブチン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合のスズ化合物の含有量 (質量部)	0.5	0.5	0.5	1	0.5	-	0.25	-	-	
	後添加鉱物油系軟化剤 (g1)	-	-	-	-	15	-	-	-	-	
	ゴム、ポリブチン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量%とした場合の含有量 (質量%)	40	40	35	37.5	32.5	40	40	40	40	
	ポリブチン系樹脂の合計	20	20	30	25	20	20	20	20	20	
	鉱物油系軟化剤	40	40	35	37.5	47.5	40	40	40	40	
	架橋剤 (h1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
物 性	架橋助剤 (h3)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.25	
	老化防止剤 (j1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	シリコーンオイル (k1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	流動性	101	106	120	110	102	52	80	42	42	
	硬度(タイプA' ジュメータ硬さ)	67	65	8.6	78	49	67	68	57	57	
	機械的特性	6.5	6.2	9.7	8	3.5	5	6	8.8	8.8	
	破断強度 [Mpa]	740	570	680	640	660	810	780	720	720	
	破断伸び [%]	50	47	59	49	61	65	57	45	45	
	圧縮永久歪	CS(70℃×22hr) [%]	○	○	○	○	○	○	○	○	
	射出融着性	折り曲げ剥離性、180° [目視]	○	○	○	○	○	○	○	×	

油展EPDMの欄の括弧内はEPDMの含有量 (質量部) である。

表 4

		実 施 例			比 較 例		
		16	17	18	14	15	
配 合	油展EPDM(a11) (鉱物油系軟化剤含有量50質量%)	70(35)	80(40)	64(32)	70(35)	70(35)	
	結晶性ポリブチン系樹脂	26	14	32	26	26	
	非晶質ポリブチン系樹脂	4	6	4	4	4	
	ゴム、ポリブチン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量%とした場合の含有量 (質量%)	35	40	32	35	35	
	EPDM	30	20	36	30	30	
	ポリブチン系樹脂の合計	35	40	32	35	35	
	鉱物油系軟化剤	0.6	1.2	0.6	-	-	
	ポリブチン化合物	0.6	1.2	0.6	-	-	
	ゴム、ポリブチン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合のポリブチン化合物の含有量 (質量部)	0.6	1.2	0.6	-	-	
	(メタ)アクリレート系樹脂	12	12	12	12	12	
	ゴム、ポリブチン系樹脂及び軟化剤の合計を100質量部とした場合の(メタ)アクリレート系樹脂の含有量 (質量部)	12	12	12	12	12	
	水添ジエン系重合体	6(0.5)	6(0.5)	6(0.5)	6(0.5)	6(0.5)	
	架橋剤	1.2	1.2	1.2	-	1.2	
	架橋助剤	-	-	-	-	-	
物 性	老化防止剤	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
	シリコーンオイル	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	
	流動性	35	5	45	3	16	
	MFR(230°C×5kg) [g/10min]	88	70	92	89	88	
	硬度(タイパーAデューメータ硬さ)	7.4	5.8	8	7.2	8	
	破断強度 [Mpa]	850	730	600	1120	720	
	破断伸び [%]	59	55	66	88	56	
	CS(70°C×22hr) [%]	○	○	○	×	×	
	折り曲げ剥離性、180° [目視]	50	40	50	10以下	50	
	耐傷付き性(1)	○	○	○	×	○	
	耐傷付き性(2)	○	○	○	×	○	

油展EPDMの欄の括弧内はEPDMの含有量 (質量部) である。また、水添ジエン系重合体の欄の括弧内は(メタ)アクリレート系樹脂に対する質量比である。

## (6) 実施例の効果

表3によれば、実施例11～15は機械的特性、ゴム弾性、射出融着性に優れていることが分かる。比較例11及び比較例12はマレイミド化合物の添加量が本願範囲を外れるため、加工性、機械的特性、ゴム弾性、射出融着性に劣る。比較例13はマレイミド化合物以外の架橋助剤を使用したため、射出融着性が劣る。また、表4によれば、実施例16～18は耐傷付性、機械的特性、ゴム弾性、射出融着性に優れていることが分かる。更に、比較例14は架橋していないため、機械的特性、ゴム弾性、耐傷付性、射出融着性に劣る。また、比較例15はマレイミド化合物以外の架橋助剤を使用したため射出融着性に劣る。

## 4. ポリシロキサン含有組成物[D]に関する実施例

原料として用いたゴム、結晶性オレフィン系樹脂、非晶質オレフィン系樹脂、軟化剤及び架橋剤等は以下のとおりである。

### [1] 原料

#### (1) 油展ゴム

①油展ゴム(a11)；エチレン／プロピレン／5－エチリデン2－ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含量66質量%、5－エチリデン2－ノルボルネン含量4.5質量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度4.7 d1/g、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW-380」、出光興産社製）含有量50質量%

②油展ゴム(a12)；エチレン／プロピレン／5－エチリデン2－ノルボルネン三元共重合ゴム、エチレン含量66質量%、5－エチリデン2－ノルボルネン含量4.5質量%、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度3.8 d1/g、鉱物油系軟化剤（商品名「ダイアナプロセスオイルPW-380」、出光興産社製）含有量40質量%

#### (2) オレフィン系樹脂

①プロピレン／エチレンランダム共重合体(b3)；密度0.90 g/cm<sup>3</sup>、MFR（温度230℃、荷重2.16 kg）23 g/10分（商品名「ノバテ

ックPP FL25R」、日本ポリケム社製)

②プロピレン/1-ブテン非晶質共重合体 (b2) ; プロピレン含量71モル%、熔融粘度8Pa・s、密度0.879g/cm<sup>3</sup>、Mn6500 (商品名「APAO UT2780」、宇部興産社製)

(3) 未変性オルガノポリシロキサン

①ポリジメチルシロキサン (f11) ; 粘度100cSt (商品名「シリコーンオイルSH-200」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製)

②ポリジメチルシロキサン (f12) ; 粘度1,000cSt (商品名「シリコーンオイルSH-200」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製)

③ポリジメチルシロキサン (f13) ; 粘度5,000cSt (商品名「シリコーンオイルSH-200」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製)

④ポリジメチルシロキサン (f14) ; 粘度12,500cSt (商品名「シリコーンオイルSH-200」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製)

⑤超高分子量シリコーンゴム (f15) ; 粘度1,000,000cSt以上 (商品名「BY16-140」、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製)

(4) 変性オルガノポリシロキサン

アクリル変性シリコーン樹脂 (f2) ; 商品名「x-22-8171」、信越化学工業社製

(5) 鉱物油系軟化剤 (g1) ; 商品名「ダイアナプロセスオイルPW-380」、出光興産社製

(6) 架橋剤及び架橋助剤 ;

①2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン (h1) ; 商品名「パーヘキサ25B-40」、日本油脂社製

②N,N'-m-フェニレンビスマレイミド (h2) ; 商品名「バルノックPM」、大内新興化学工業社製)

③架橋助剤 (h3) ; ジビニルベンゼン (三共化成社製)

(6) 老化添加剤 (j1) ; 商品名「イルガノックス1010」、チバ・スペシヤルティ・ケミカルズ社製

## [2] ポリシロキサン含有組成物 [D] の製造

実施例 19～25 及び比較例 16～20（密閉式混練機＋連続式混練機による製造）

表 5 及び 6 に示す配合から架橋剤を除いたものを、150℃に加熱した加圧ニーダー（森山製作所社製）に投入し、各成分が均一に分散するまで 40 rpm で 15 分間混練した。その後、熔融状態の組成物をフィーダールーダー（森山製作所社製）にてペレット化した。次いで、このペレットに表 5 及び 6 に示す配合割合で架橋剤及び架橋助剤を添加し、ヘンシェルミキサーにて 30 秒間混合した。その後、重量式フィーダーを用いて二軸押出機（同方向非噛み合い型スクリー、 $L/D=38.5$ 、池貝社製、品名「PCM-45」）に吐出量 40 kg/h r で供給し、200℃、スクリー回転数 300 rpm、滞留時間 2 分で動的熱処理を施しながら押し出して、動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物であるポリシロキサン含有組成物 [D] を製造した。

## [3] ポリシロキサン含有組成物 [D] の評価

上記のようにして得られたポリシロキサン含有組成物 [D] を評価するために下記項目の測定を行った。

①メルトフローレート（MFR）；温度 230℃、荷重 10 kg で測定した。

②硬度、引張破断強度及び引張破断伸び；JIS K 6301 に準じて測定した。

③圧縮永久歪み；JIS K 6301 に準じ、70℃、22 時間、25% 圧縮の条件で測定した。

### ④初期摺動性及び耐久摺動性

往復摺動試験機（東測精密社製）を用いて、荷重 233 g / 3 cm<sup>2</sup>（面圧 78 g / cm<sup>2</sup>）、ガラスリング試験片摺動速度 100 mm/min（1 ストローク 50 mm）で、外径 25.7 mm、内径 20 mm、高さ 16.5 mm、重さ 9.6 g の円筒型ガラスリング試験片に対するポリシロキサン含有組成物 [D] からなる試験片（長さ 110 mm、幅 61 mm、厚さ 2 mm）の静摩擦係数及び動摩擦係数を測定した。初期摺動性は、試験片を射出成形後、1 日経過したものを

使用し、室温にて測定した。また、耐久摺動性は、試験片を100℃のギアオープンに射出成形後から500時間静置したものをを用いて室温にて測定した。

⑤ブリード試験；温度100℃のギアオープン（東洋精機社製）に、ポリシロキサン含有組成物〔D〕からなる試験片を120時間静置し、試験片の表面状態を目視により観察した。

⑥押出加工性；ラボプラストミル押出機（東洋精機社製、外径＝20mm、L/D＝25）を用いて、下記条件にて平板押し出し（口金部幅25mm、厚み1.5mm）を行い、その外観を目視で評価した。表面が平滑でエッジがある場合は○、それ以外はすべて×とした。

シリンダーC1＝180℃、シリンダーC2＝190℃、シリンダーC3＝210℃、ダイ＝205℃、スクリー回転数：40rpm

⑦射出融着性；ポリシロキサン含有組成物〔D〕を射出融着した試験片を用いて、ポリシロキサン含有組成物〔D〕と被着体との継ぎ目部を起点として、角度180°に折り曲げた際の剥離状態を目視にて観察した。

評価基準は、○；剥離せず、△；一部剥離、×；剥離して破断にいたる、である。

尚、上記②～⑤については、ポリシロキサン含有組成物〔D〕を、射出成形機（商品名「N-100」、日本製鋼所社製）により120×120×2mmの大きさに射出成形した試験片を作製した。

#### 〔4〕被着体の作製

上記⑦については、以下のようにオレフィン系加硫ゴムからなる被着体を作製し、試験に供した。

エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体（エチレン含量72モル％、プロピレン含量28モル％、ムーニー粘度92、よう素価15、商品名「EP 103A」、JSR社製）100質量部に対して、カーボンブラック（商品名「シースト116」、東海カーボン社製）145質量部、鉱物油系軟化剤（g1）（商品名「ダイアナプロセスオイルPW380」、出光興産社製）85質量部、活性亜鉛華（堺化学工業社製）5質量部、ステアリン酸

(旭電化工業社製) 1 質量部、加工助剤 (商品名「ヒタノール 1 5 0 1」、日立化成工業社製) 1 質量部、離型剤 (商品名「ストラクトール WB 2 1 2」、シル・アンド・ザイラハー社製) 2 質量部及び可塑剤 (ポリエチレングリコール) 1 質量部を配合した混合物を調製した。

その後、この混合物をバンバリーミキサーを用いて、5 0℃、7 0 r p m、混練時間 2. 5 分の条件で混練した。次いで、脱水剤 (商品名「ベスタ P P」、井上石灰工業社製) 1 0 質量部、加硫促進剤 (商品名「M」1 質量部、商品名「P X」1 質量部、商品名「T T」0. 5 質量部、商品名「D」1 質量部、すべて大内新興化学工業社製) 及び硫黄 2. 2 質量部を配合して、オープンロールを用いて 5 0℃で混練した。その後、1 7 0℃で 1 0 分間加硫して、1 2 0 mm 四方、厚さ 2 mm の加硫ゴムシートを得た。このシートを、ダンベルカッターで長さ 6 0 mm、幅 5 0 mm に打ち抜いて被着体を得た。

[ 5 ] オレフィン系加硫ゴムに熱可塑性エラストマーを射出融着した試験片の作製

射出成形機 (株式会社日本製鋼所製、型式「N-1 0 0」) の割型内 (1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の試験片形) の片端に、上記被着体 (6 0 × 5 0 × 2 mm) を予め貼り付けておき、得られた各熱可塑性エラストマー組成物を被着体上に射出成形し、熱可塑性エラストマー組成物とオレフィン系加硫ゴム (被着体) とが融着した角板 (1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm) を作製した。

結果を表 5 ~ 6 に示す。

表 5

			実 施 例						
油展ゴム	極限粘度 (d l / g)	鉱物油系 軟化剤含量 (質量%)	19	20	21	22	23	24	25
油展EPDM(a11)	4.7	50	30	32.5	40	70	70	70	70
油展EPDM(a12)	3.8	40	30	32.5	40	-	-	-	-
油展ゴムに含まれるEPDMと 軟化剤との合計を100質 量%とした場合の含有量 (質量%)	EPDM		45	45	55	50	50	50	50
	鉱物油系軟化剤		55	55	45	50	30	50	50
結晶性ポリフィン系樹脂 (b 1 3)			5	5	7.5	25	25	30	30
非晶質ポリフィン系樹脂 (b 2)			5	5	7.5	5	5	-	-
後添加鉱物油系軟化剤 (g 1)			25	15	5	-	-	-	-
油展ゴム、ポリフィン系樹脂及び 後添加軟化剤の合計を100 質量部とした場合の含有 量 (質量部)	油展EPDM		63.2	72.2	80	70	70	70	70
	ポリフィン系樹脂の合計		10.5	11.1	15	30	30	30	30
	後添加軟化剤		26.3	16.7	5	-	-	-	-
低粘度未変性ポリブタジエン	粘度 100cSt(f11)		-	-	-	-	0.5	-	0.5
	粘度 1,000cSt(f12)		-	3	3	1.5	-	1.5	-
	粘度 5,000cSt(f13)		1.5	-	-	-	-	-	-
高粘度未変性ポリブタジエン	粘度 12,500cSt(f14)		1.5	3	3	1.5	-	1.5	-
	粘度 1,000,000cSt(f15)		-	-	-	-	2.5	-	2.5
アクリル変性ポリブタジエン (f 2)			1	1	1	1	0.5	1	0.5
油展ゴム、ポリフィン系樹脂及び 後添加軟化剤の合計を100 質量部とした場合の含有 量 (質量部)	低粘度未変性ポリブタジエン		1.6	3.7	3	1.5	0.5	1.5	0.5
	高粘度未変性ポリブタジエン		1.6	3.7	3	1.5	2.5	1.5	2.5
	アクリル変性ポリブタジエン		1.1	1.1	1	1	0.5	1	0.5
架橋剤 (h 1)			1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤 (h 2)			-	-	-	1	1	1	1
架橋助剤 (h 3)			1.3	1.3	1.3	-	-	-	-
老化防止剤 (j 1)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR (g/10min)			330	520	280	300	285	285	270
硬度 [J I S-A硬さ]			42	41	51	85	87	87	87
引張破断強度 (M P a)			3.9	3.7	4.6	10	9.8	9.8	10.1
引張破断伸び (%)			800	770	760	740	710	710	720
圧縮永久歪み (%)			42	43	46	59	60	60	60
初期摺動性	静摩擦係数		0.61	0.45	0.32	0.29	0.3	0.45	0.31
	動摩擦係数		0.63	0.38	0.29	0.25	0.26	0.34	0.28
耐久摺動性	静摩擦係数		0.57	0.52	0.62	0.3	0.35	0.52	0.36
	動摩擦係数		0.57	0.35	0.25	0.28	0.3	0.43	0.32
ブリード試験 (○=なし, ×=あり)			○	○	○	○	○	○	○
押出加工性			○	○	○	○	○	○	○
射出融着性			○	○	○	○	○	○	○

表 6

			比較例				
油展ゴム	極限粘度 (dl/g)	鉱物油系 軟化剤含量 (質量%)	- 16 -	- 17 -	- 18 -	- 19 -	- 20 -
油展EPDM(a11)	4.7	50	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
油展EPDM(a12)	3.8	40	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
油展ゴムに含まれるEPDM と軟化剤との合計を100 質量%とした場合の含有 量(質量%)	EPDM		45	45	45	45	45
	鉱物油系軟化剤		55	55	55	55	55
結晶性ポリフィン系樹脂 (b 1 3)			5	5	5	5	5
非晶質ポリフィン系樹脂 (b 2)			5	5	5	5	5
後添加鉱物油系軟化剤 (g 1)			15	15	15	15	15
油展ゴム、ポリフィン系樹脂及 び後添加軟化剤の合計を 100質量部とした場合の 含有量(質量部)	油展EPDM		72.2	72.2	72.2	72.2	72.2
	ポリフィン系樹脂の合計		11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
	後添加軟化剤		16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
低粘度未変性オ レフィン系樹脂	粘度 100cSt (f11)		3	-	-	-	-
	粘度 1,000cSt (f12)		-	3	-	-	3
	粘度 5,000cSt (f13)		-	-	3	-	-
高粘度未変性オ レフィン系樹脂	粘度 12,500cSt (f14)		-	-	-	3	3
	粘度 1,000,000cSt (f15)		-	-	-	-	-
アクリル変性オレフィン系樹脂 (f 2)			-	-	-	-	-
油展ゴム、ポリフィン系樹脂及 び後添加軟化剤の合計を 100質量部とした場合の 含有量(質量部)	低粘度未変性オレフィン系樹脂		3.3	3.3	3.3	-	3.3
	高粘度未変性オレフィン系樹脂		-	-	-	3.3	3.3
	アクリル変性オレフィン系樹脂		-	-	-	-	-
架橋剤 (h 1)			1	1	1	1	1
架橋剤 (h 2)			-	-	-	-	-
架橋助剤 (i 1)			1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
老化防止剤 (j 1)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR (g/10min)			200	130	290	250	280
硬度 [JIS-A硬さ]			43	43	42	42	42
引張破断強度 (MPa)			4	3.9	4.2	4.1	3.7
引張破断伸び (%)			760	760	780	770	680
圧縮永久歪み (%)			39	40	43	45	43
初期摺動性	静摩擦係数		0.55	0.81	0.93	0.97	0.6
	動摩擦係数		0.53	0.67	0.72	0.7	0.59
耐久摺動性	静摩擦係数		1.5	1.48	1.16	0.88	1.25
	動摩擦係数		1.1	1	0.73	0.69	1.1
ブリード試験 (○=なし, ×=あり)			×	×	×	○	×
押出加工性			○	○	○	○	×
射出融着性			○	○	○	○	×

## (6) 実施例の効果

表5～6によれば、比較例16～18は、低粘度の未変性オルガノポリシロキサンのみを使用し、アクリル変性オルガノポリシロキサンを用いていない。そのため、押出加工性及び射出融着性には優れるものの、初期及び耐久における摺動性に劣っており、ブリードが確認された。また、比較例19は高粘度の未変性オルガノポリシロキサンのみを使用し、アクリル変性オルガノポリシロキサンを用いていない。従って、押出加工性及び射出融着性には優れるものの、初期及び耐久における摺動性に劣っている。更に、比較例20は低粘度及び高粘度の未変性オルガノポリシロキサンを含有しているが、アクリル変性オルガノポリシロキサンを含んでいない。そのため、初期及び耐久における摺動性、押出加工性、射出融着性に劣っており、ブリードも確認された。一方、実施例19～25のポリシロキサン含有組成物〔D〕は、初期及び耐久における摺動性と押出加工性に優れ、オルガノポリシロキサンのブリードもみられなかった。また、剥離、破断等もみられず、優れた射出融着性を有することが分かる。

72  
請求の範囲

1. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる熱可塑性エラストマー組成物であって、

該熱可塑性エラストマー組成物に含まれるゴムのゲル分率が80%以上であり、該熱可塑性エラストマー組成物に含まれるゴム粒子の数平均粒子径 ( $d_n$ ) が  $3\mu m$  以下であって、且つ該数平均粒子径 ( $d_n$ ) に対する体積平均粒子径 ( $d_v$ ) の比 ( $d_v/d_n$ ) が1.5以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. 上記ゲル分率が95%以上であり、上記  $d_n$  が  $2\mu m$  以下である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 上記ゴムと、上記オレフィン系樹脂との合計を100質量部とした場合に、該ゴムは20～95質量部、該オレフィン系樹脂は5～80質量部、上記架橋剤は0.05～10質量部である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度  $[\eta]$  が2.0～6.8 dl/gである請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. ゴム、オレフィン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂及び水添ジエン系重合体を含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

6. 上記水添ジエン系重合体は、ビニル芳香族単位を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン単位を主体とする重合体ブロックとを有する共重合体が水素添加されてなる請求項5に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

7. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂、上記(メタ)アクリレート系樹脂及び上記水添ジエン系重合体の合計を100質量%とした場合に、該ゴムは20～95質量%、該オレフィン系樹脂は3～70質量%、該(メタ)アクリレート系樹脂は1～20質量%、該水添ジエン系重合体は1～10質量%である請求項5に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・

$\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8 dl/gである請求項5に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. ゴム、オレフィン系樹脂、軟化剤及びマレイミド化合物を含有し、該ゴム、該オレフィン系樹脂及び該軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該マレイミド化合物が0.3～10質量部である重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

10. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を100質量%とした場合に、該ゴムは20～85質量%、該オレフィン系樹脂は5～70質量%、該軟化剤は10～75質量%である請求項9に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

11. 上記重合体組成物は更に（メタ）アクリレート系樹脂を含有し、該ゴム、該オレフィン系樹脂及び該軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該（メタ）アクリレート系樹脂は1～30質量部である請求項9に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

12. 上記重合体組成物は更に水添ジエン系重合体を含有し、該水添ジエン系重合体は、上記（メタ）アクリレート系樹脂に対して質量比で0.1～1である請求項11に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

13. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8 dl/gである請求項9に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

14. ゴム、オレフィン系樹脂、軟化剤、JIS K2283に従って25℃で測定した粘度が10,000 cSt未満である低粘度未変性オルガノポリシロキサン、JIS K2283に従って25℃で測定した粘度が10,000 cSt以上である高粘度未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

15. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を100質量部と

した場合に、該ゴムは20～69質量部、該オレフィン系樹脂は1～50質量部、該軟化剤は20～79質量部である請求項14に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

16. 上記ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記軟化剤の合計を100質量部とした場合に、上記低粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記高粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記変性オルガノポリシロキサンは0.2～20質量%である請求項14に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

17. ゴムと軟化剤とを含み、該ゴムと該軟化剤との合計を100質量%とした場合に、該ゴムは30～70質量%であり、該軟化剤は30～70質量%である油展ゴム、オレフィン系樹脂、必要に応じて配合される後添加軟化剤、JIS K2283に従って25℃で測定した粘度が10,000cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン、JIS K2283に従って25℃で測定した粘度が10,000cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン及び変性オルガノポリシロキサンを含有する重合体組成物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

18. 上記油展ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記後添加軟化剤の合計を100質量部とした場合に、該油展ゴムは30～99質量部、該オレフィン系樹脂は1～50質量部、該後添加軟化剤は50質量部以下（但し、0質量部を含む。）である請求項17に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

19. 上記油展ゴム、上記オレフィン系樹脂及び上記後添加軟化剤の合計を100質量部とした場合に、上記低粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記高粘度未変性オルガノポリシロキサンは1～10質量部、上記変性オルガノポリシロキサンは0.2～20質量%である請求項17に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20. 上記ゴムが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムであり、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムのデカリンを溶媒として135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0～6.8dl/gである請求項14又は17に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

21. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物及び架橋剤を除く他の添加剤、又はゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物、架橋剤の少なくとも一部及び架橋剤を除く他の添加剤を、密閉式混練機により熔融混練して熔融混練物とし、その後、該熔融混練物又は該熔融混練物と少なくとも架橋剤を含む添加剤とを連続式押出機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

22. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物に架橋剤を配合し、その後、連結された複数の連続式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

23. ゴムと、オレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を、上流の連続式異方向回転二軸混練機と、下流の同方向回転二軸押出機とが直列に配設された押出装置の、該連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、該連続式異方向回転二軸混練機により該重合体組成物を混練し、該連続式異方向回転二軸混練機の出口における混練物の温度を  $250^{\circ}\text{C}$  以下に保持しながら、該混練物を、該同方向回転二軸押出機に供給し、動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

24. ゴムと、オレフィン系樹脂と、該オレフィン系樹脂の融点を  $T_m (^{\circ}\text{C})$  とした場合に、1分間半減期温度  $T_h (^{\circ}\text{C})$  が  $T_m \leq T_h \leq T_m + 50 (^{\circ}\text{C})$  の範囲となる有機過酸化物と、を含有する重合体組成物を、上流の連続式異方向回転二軸混練機と、下流の同方向回転二軸押出機とが直列に配設された押出装置の、該連続式異方向回転二軸混練機の原料導入部より供給し、該連続式異方向回転二軸混練機により該重合体組成物を混練し、該連続式異方向回転二軸混練機の出口における混練物の温度 ( $t_a$ ) を、 $T_h - 30 \leq t_a \leq T_h + 30 (^{\circ}\text{C})$  の範囲となるように制御しながら、該混練物を、該同方向回転二軸押出機に供給し、動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06522

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-199639 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 03 September, 1987 (03.09.87), Full descriptions & WO 86/06086 A1 & JP 61-238844 A & JP 62-45648 A & JP 62-45648 A & EP 215959 A1 & US 4818785 A1 & CA 1312413 A & DE 3687496 A	1-4
Y	JP 61-247747 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 November, 1986 (05.11.86), Full descriptions (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
15 October, 2002 (15.10.02)

Date of mailing of the international search report  
21 January, 2003 (21.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06522

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-64341 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 March, 1991 (19.03.91), Full descriptions & JP 2-170845 A & EP 376213 A2 & US 4985502 A1	1-4
Y	JP 55-24410 B2 (Nippon EP Rubber Kabushiki Kaisha), 28 June, 1980 (28.06.80), Full descriptions (Family: none)	1-4
Y	JP 4-114045 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 15 April, 1992 (15.04.92), Full descriptions (Family: none)	1-4
A	JP 58-2338 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 07 January, 1983 (07.01.83), Full descriptions (Family: none)	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06522

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1 to 24 resides in that a polymer composition comprising a rubber and an olefin resin is dynamically heated in the presence of a crosslinking agent. However, a search revealed that this matter is not novel because it is disclosed in Document, JP 3-64341 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 1991.03.19, claims. As a result, this matter is within the scope of the prior art. It is hence not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Consequently, there is no matter common to all the claims. Since there is no common matter regarded as a special technical feature in the meaning of (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 to 4

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06522

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT, no technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can hence be found among these different subject matters. Therefore, it is obvious that claims 1 to 24 do not comply with the requirement of unity of invention.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/06522

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L23/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L23/00 - 23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-199639 A (三井石油化学工業株式会社) 1987. 09. 03, 明細書全体 & WO 86/06086 A1 & JP 61-238844 A & JP 62-20532 A & JP 62-45648 A & EP 215959 A1 & US 4818785 A1 & CA 1312413 A & DE 3687496 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 02

国際調査報告の発送日

21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6855

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-247747 A(三井石油化学工業株式会社)1986. 11. 05, 明細書全体(ファミリーなし)	1-4
Y	JP 3-64341 A(昭和電工株式会社)1991. 03. 19 , 明細書全体 & JP 2-170845 A & EP 376213 A2 & US 4985502 A1	1-4
Y	JP 55-24410 B2(日本イーピーラバー株式会社)1980. 06. 28, 明細書全体(ファミリーなし)	1-4
Y	JP 4-114045 A(三井石油化学工業株式会社)1992. 04. 15, 明細書全体(ファミリーなし)	1-4
A	JP 58-2338 A(三菱油化株式会社)1983. 01. 07 , 明細書全体(ファミリーなし)	1-4

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-24に共通の事項は、ゴムとオレフィン系樹脂とを含有する重合体組成物を架橋剤の存在下で動的に熱処理する点である。しかし、調査の結果、この点は、文献JP 3-64341 A(昭和電工株式会社), 1991. 03. 19, 特許請求の範囲 \_\_\_\_\_ に開示されているから、新規でないことが明らかになった。結果として、この点は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。それ故、請求の範囲全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。よって、請求の範囲1-24は発明の単一性を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-4

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。